FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

N° d'ordre : 234 E

THÈSES

présentées
à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir
le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Bernard SIFFERT

Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur E.N.S.C.S.
Attaché de Recherches au C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

QUELQUES RÉACTIONS DE LA SILICE EN SOLUTION : LA FORMATION DES ARGILES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 décembre 1962, devant la Commission d'Examen

MM. G. MILLOT — *Président*
R. ROHMER, R. WEY, S. HÉNIN — *Examinateurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

N° d'ordre : 234 E

THÈSES

présentées
à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir
le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Bernard SIFFERT

Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur E.N.S.C.S.
Attaché de Recherches au C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

QUELQUES RÉACTIONS DE LA SILICE EN SOLUTION : LA FORMATION DES ARGILES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 décembre 1962, devant la Commission d'Examen

MM. G. MILLOT		*Président*
R. ROHMER R. WEY S. HÉNIN	}	*Examinateurs*

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG – FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : Professeur G. MILLOT

Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE

Professeurs Honoraires : Ed. BAUER, P. de BEAUCHAMP, L. BOUNOURE, H. CARTAN, G. CERF, Cl. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, G. FOEX, M. FRECHET, H. GAULT, L. HACKSPILL, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, G. RIBAUD, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, Et. WOLFF.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Professeurs :

H. WEISS	T.	Physicochimie des Hydrocarbures
G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole
H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
L. BOISSELET	T.	Chimie analytique du Pétrole
A. MAILLARD	T.T.P.	Chimie
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie minérale et Chimie physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle PEREY M.	T.	Chimie nucléaire
Ph. PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physique générale"
J.L. KOSZUL	T.	Topologie
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie Minérale
Mlle GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie
Mlle GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique
R. THOM	T.	Analyse supérieure
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	P.S.C.	Chimie biologique
J. BRENET	T.T.P.	Chimie physique
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Fr. STEPHAN	P.S.C.	Zoologie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.T.P.	Physique
M. BERGER	T.T.P.	Mathématiques
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	P.S.C.	Physique
J. BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des Fluides
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie physique
R. ARMBRUSTER	P.S.C.	Physique
A. ROCHE	P.S.C.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
J. YOCCOZ	T.	Physique théorique
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	P.S.C.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	P.S.C.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.B. EBEL	T.	Chimie biologique

Maitres de Conférences :

J. PARROD	Chimie
R. WEY	Chimie
J. WUCHER	Physique
Mme D. MAGNAC	Physique
Mme M. BRINI	Chimie
M. DAUNE	Physique
J.P. ADLOFF	Chimie nucléaire
J. GREMILLARD	Mathématiques
G. PERNY	Physique
J. LEVISALLES	Chimie
D. BERNARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
R. BARO	Physique
G. LAPRAZ	Botanique
H. DANAN	Physique
M. ZISMAN	Mathématiques
E. DANIEL	Physique
F. NORGUET	Mathématiques
P. CHEVALLIER	Physique
J. LERAY	Physique
H. DURANTON	Botanique
R. WEISS	Chimie
P. CARTIER	Mathématiques
J.P. SCHWING	Chimie

Secrétaire : G. SAINT-PE

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

Modeste témoignage de reconnaissance et d'affection pour leur inlassable sollicitude.

A mon Maître,

Monsieur R. Wey,
Maître de conférences à la Faculté des Sciences
de l'Université de Strasbourg;
Professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

En témoignage de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier ici,

MONSIEUR G. MILLOT,

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail,

MESSIEURS S. GOLDSZTAUB, H. SAUCIER et R. WEIL

du Laboratoire de Minéralogie de Strasbourg qui m'ont prodigué de précieux conseils et encouragements,

MESSIEURS J.B. DONNET et J.P. FLEURY

pour l'intérêt porté à mon travail et les moyens techniques mis aimablement à ma disposition,

MESDEMOISELLES R. MEYER et J. JAEGER

dont l'aide m'a été très précieuse,

Le CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

dont l'appui m'a permis de poursuivre ces recherches.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I. — *Les argiles — Classification structurale* 1
II. — *Synthèse des argiles* 4
Plan de travail 7

CHAPITRE I

État actuel de nos connaissances sur la solubilité de la silice

I. — *Historique* 9
II. — *Méthode de dosage d'Alexander* 10
III. — *Vérification de la méthode de dosage d'Alexander* 12
IV. — *Solubilité de la silice dans l'eau* 17
V. — *Conséquences géochimiques* 23

CHAPITRE II

Les réactions chimiques de la silice monomoléculaire conduisant aux argiles

I. — *Expériences préliminaires* 26
A. — Action de divers corps sur une solution saturée en silice monomoléculaire. 26
B. — Etude de l'évolution d'un gel 28
C. — Conclusions de l'étude préliminaire 31

II. — *Etude systématique de l'action d'ions sur la silice monomoléculaire* .....
A. — Etude de l'interaction : ion Mg^{2+} — solution de silice $Si(OH)_4$ — Synthèse de sépiolite 32
B. — Etude de l'interaction de différentes formes solubles de l'aluminium et d'une solution de silice $Si(OH)_4$ — Synthèse d'argiles alumineuses de la famille du kaolin 42
C. — Etude de l'interaction : ion Ga^{3+} — solution de silice $Si(OH)_4$ — Synthèse de phyllites gallifères 56

CHAPITRE III

Discussion des résultats
Tentative d'interprétation physico-chimique de la formation des argiles

I. — *Formation de la couche tétraédrique* 59
II. — *Formation de la couche octaédrique* 59
III. — *Analogie de formation des argiles et des sels basiques* 63
IV. — *Formation des ions basiques de l'aluminium — Synthèse de la kaolinite* 63
V. — *Esquisse de la formation des minéraux argileux* 65

Conclusion 71

ANNEXE

Méthodes et techniques d'analyse des produits de synthèse

Examen des produits par des méthodes physiques 73
Analyse des solutions — Dosages chimiques 75

Bibliographie 79

Table des figures 85

INTRODUCTION

Les problèmes de géochimie sont tributaires des progrès enregistrés par les diverses disciplines scientifiques, en premier lieu la chimie et la géologie. Ainsi l'évolution des idées sur la genèse des roches sédimentaires silicatées est étroitement liée au développement des connaissances chimiques sur la silice.

Tant que les réactions de la silice en solution étaient assimilées à des phénomènes colloïdaux, les théories sur la genèse des silicates faisaient appel aux mêmes colloïdes.

Puis les chimistes s'aperçurent que la silice migre à la surface du globe terrestre sous forme de solutions contenant des molécules simples. Dans de telles solutions la silice est incapable de floculer. Les silicates ne peuvent donc plus se former par des mécanismes propres aux systèmes colloïdaux. Il fallait trouver un autre mécanisme pour rendre compte de la formation de ces roches sédimentaires.

Correns, fondateur de la pétrographie sédimentaire expérimentale, avait déjà suggéré que la formation des argiles était le résultat d'une réaction entre ions en solution. Mais on avait seulement mis en évidence la présence de tels ions lors de l'altération de feldspaths. Aucun travail d'ensemble n'était venu confirmer cette hypothèse. Nous nous sommes proposés de combler cette lacune et de montrer que les silicates argileux ne sont rien d'autres que des produits de la réaction chimique entre des molécules simples de silice d'une part, et des cations métalliques d'autre part.

Nous rappellerons tout d'abord la classification des argiles, puis nous examinerons les synthèses d'argiles réalisées à ce jour.

Après avoir exposé la chimie de la silice en solution pure, nous donnerons les résultats de nos recherches.

I. — LES ARGILES — CLASSIFICATION STRUCTURALE

Les argiles constituent une catégorie de silicates dont l'étude structurale présente certaines difficultés. Par la petitesse de leurs cristaux, ces minéraux exigent des techniques d'analyse et d'étude tout à fait appropriées. Seule la diffraction des rayons X permet de préciser leurs structures : encore a-t-il fallu se servir des connaissances acquises dans l'étude de la structure des silicates voisins mieux cristallisés, tels les micas.

Par leur nombre et leur volume les ions O^{2-} et OH^{-} déterminent l'édifice cristallin de tous les silicates. Les autres ions (Si, Al, Mg, Fe) beaucoup plus petits se logent dans les cavités de ce squelette et peuvent se substituer les uns aux autres.

On peut considérer ces structures comme des assemblages d'octaèdres et de tétraèdres dont les sommets sont occupés, dans le cas des octaèdres, par les ions, O^{2-} et OH^{-}, et dans celui des tétraèdres par des O^{2-} (figure 1).

La superposition d'une couche d'octaèdres (figure 2) dont les centres sont occupés par des ions Al, Mg ou Fe, et d'une couche de tétraèdres (figure 3) contenant Si, donne une unité structurale appelée feuillet. Sur la figure 4, nous représentons un tel feuillet élémentaire. Certains ions O^{2-} et OH^{-} sont communs aux deux couches. L'empilement parallèle de tels feuillets conduit aux cristaux d'argiles phylliteuses.

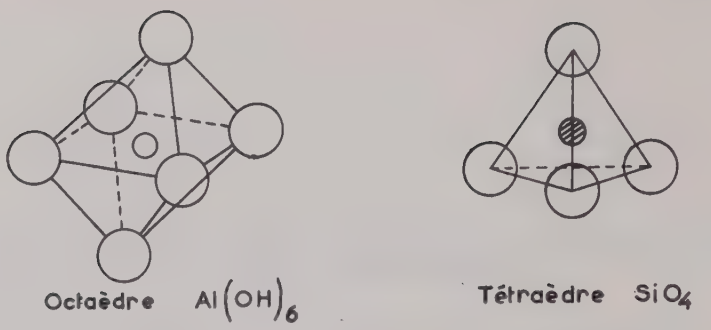


Fig. 1. — Repréesntation d'un octaèdre $Al(OH)_6$ et d'un tétraèdre SiO_4.

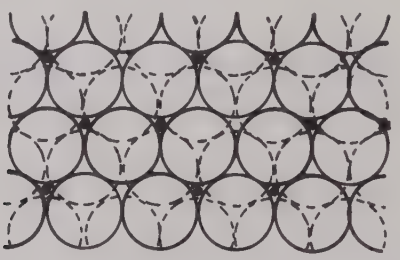


Fig. 2. — Couche plane octaédrique.
Projection plane.

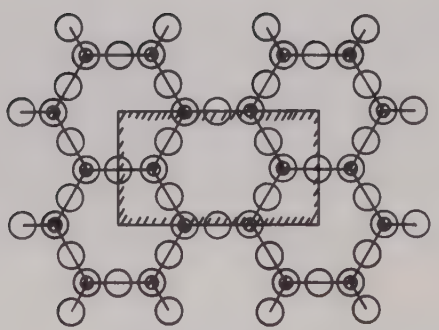


Figure 3. — Couche plane tétraédrique.
Projection plane.

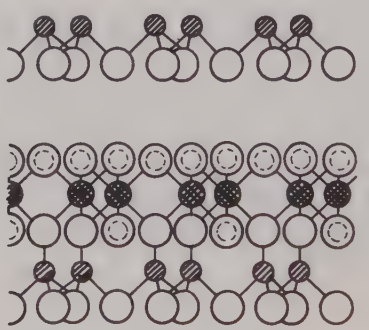


Fig. 4. — Feuillet élémentaire
tétraèdre-octaèdre.

Il peut arriver que ce feuillet soit découpé d'une manière régulière dans une direction de l'espace. Le réseau prend alors l'aspect d'une structure en « lattes » et les argiles correspondantes sont fibreuses.

A. — ARGILES PHYLLITEUSES

Les argiles phylliteuses sont de loin les plus abondantes.

Les grands groupes de la classification reposent sur des différences de type de structure de feuillets; chaque cristal étant formé par l'empilement toujours parallèle des feuillets élémentaires, feuillets dont l'épaisseur sert de critère pour la définition du groupe.

A l'intérieur de chacun de ces groupes les espèces minérales diffèrent par la nature et la répartition des cations logés dans les cavités octaédriques et tétraédriques. Finalement deux argiles de même type de feuillet, de même composition chimique peuvent encore différer par le mode d'empilement des feuillets dans les cristaux.

Phyllites tétraédrique-octaédrique (T.O. à 7 Å)

Le feuillet élémentaire de ces phyllites est formé par la juxtaposition d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique. La figure 4 représente ce feuillet.

Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux du type kaolin.

Phyllites tétraédrique-octaédrique tétraédrique (T.O.T. à 10 Å)

Sur la figure 5, nous représentons en coupe le feuillet élémentaire. Il se compose de deux couches tétraédriques appliquées de part et d'autre d'une couche octaédrique.

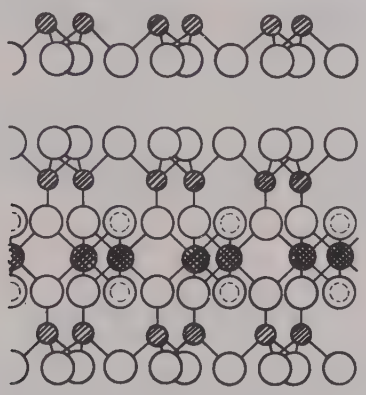


Fig. 5. — Feuillet élémentaire tétraèdre-octaèdre-tétraèdre.

Un grand nombre de minéraux résultent de l'empilement de tels feuillets, citons le talc, les micas, les montmorillonites, illites et vermiculites. Ces minéraux diffèrent entre eux par la nature et la répartition des cations logés dans les cavités octaédriques et tétraédriques.

Exemple : Les illites diffèrent des micas par le nombre plus faible de substitutions Si-Al dans les cavités tétraédriques (environ 1/6 des Si). La neutralité de l'édifice est assurée par des cations K+ répartis entre les feuillets.

Les cavités octaédriques peuvent être entièrement occupées par du Mg^{2+}; mais on peut aussi y loger Al^{3+}. Dans ce dernier cas, 1/3 des lacunes octaédriques reste inoccupé. On appelle de telles phyllites dioctaédriques; les autres où toutes les lacunes sont remplies étant des trioctaédriques.

Phyllites tétraédrique-octaédrique-tétraédrique-octaédrique (T.O.T.O. à 14 Å)

Enfin, il existe un troisième type de feuillet constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. La structure consiste en couches alternées de feuillets T.O.T. et d'une couche octaédrique non liée (couche de brucite avec substitution Mg-Al). Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T.O.T. Exemple : les chlorites.

Interstratification des phyllites

Plusieurs des phyllites précédentes peuvent se trouver à l'état de mélange dans les sédiments. Ce mélange peut être réalisé à l'échelle des microcristaux ou à l'échelle des feuillets élémentaires. Dans ce dernier cas, il existe une seule phase dont les cristaux sont formés par l'empilement de différents feuillets.

TABLEAU

Classification structurale des phyllites

Empilement des couches	Feuillet du type T.O.	Feuillet du type T.O.T.	Feuillet du type T.O.T.O.
Epaisseur du feuillet	7 Å	10 Å	14 Å
Phyllites trioctaédriques	Antigorite Chrysotile Cronstedtite Berthiérine	Talc Phlogopite	Chlorites
Phyllites dioctaédriques	Kaolinite Nacrite Dickite Fire-clay Halloysite	Pyrophyllite Montmorillonite Beidellite Vermiculite Illite	

B. — ARGILES FIBREUSES

Ces minéraux possèdent une structure en chaîne. Entre deux couches de tétraèdres de silice qui sont infinies dans une direction, mais limitées à 8 unités dans l'autre, se trouve une couche

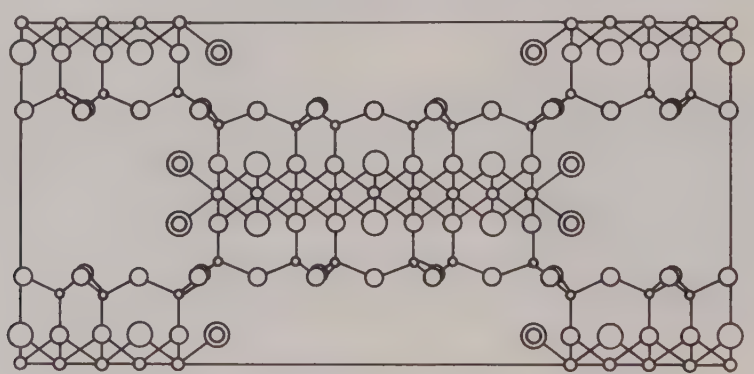


FIG. 6. — Projection d'une unité de cellule de sépiolite sur le plan (001).

octaédrique essentiellement magnésienne. Le réseau prend l'aspect d'une brique creuse dont les cavités sont remplies par de l'eau (figure 6). On classe dans cette catégorie d'argiles, la sépiolite et l'attapulgite.

II. — SYNTHÈSE DES ARGILES

La formation des argiles est fonction du mode opératoire. Suivant que l'on opère à haute ou basse température, la synthèse des argiles est facile, délicate, parfois impossible.

A. — PAR VOIE HYDROTHERMALE

Sous des conditions de température et de pression élevées, la synthèse des argiles ne présente guère de difficultés.

En maintenant un gel mixte silice-alumine à 300°C, sous pression de vapeur d'eau, il se forme au bout de quelques heures une kaolinite bien cristallisée. Toutes les phyllites ont été préparées dans ces conditions (Noll, 1930, 1932, 1935, 1936; Roy, 1951, 1953; Norton, 1939, 1941; Ewell et Insley, 1935).

Seules n'ont pas encore pu être obtenues les argiles fibreuses du type sépiolite-attapulgite.

B. — A LA TEMPÉRATURE ET PRESSION RÈGNANT DANS L'HYDROSPHÈRE

Les géologues et les pédologues estiment que la formation des gisements d'argiles s'effectue dans les conditions normales de température et de pression.

Deux voies s'offrent : la première consiste à étudier l'*évolution d'un gel mixte* et la deuxième fait appel aux conditions de formation du milieu naturel préconisées par Correns : *les solutions diluées.*

1. Synthèse à partir de gels.

Le premier travail connu est celui de Mattson et de son école (1931, 1932). Mattson pensait que l'évolution en fonction du temps des cofloculats de gels de silice et d'alumine conduirait à la formation d'un complexe argileux. Mais ces gels mixtes n'ont jamais révélé une amorce de structure cristalline, même après un vieillissement important (Hénin, 1954). Un cas d'évolution de gel a pourtant été signalé par Sedledsky (1932). Cet auteur aurait obtenu après quatre années, un minéral apparenté à la montmorillonite. Mais le gel étant au contact de la solution-mère, il est probable que la néoformation ait eu lieu à partir de la solution.

Strese et Hofmann (1941) avaient obtenu des gels silico-magnésiens présentant des amorces de structure phylliteuse. De même Hénin, Caillère et Estéoule (1962), ont pu observer la transformation de gels mixtes silice-alumine en présence de solutions de sels de magnésium en silicates phylliteux. Leurs produits sont du type berthiérine.

De Kimpe et Gastuché (1960), Brindley et De Kimpe (1961), signalent l'apparition de quelques cristaux de kaolinite dans des gels vieillis (silice-alumine) et dans des conditions de pH extrêmement acide. Mais l'identification en reste très difficile étant donné la faible quantité de substance présente.

2. Synthèse à partir de solutions diluées.

La deuxième voie possible pour préparer les argiles est la méthode des solutions diluées. Elle a été préconisée par Correns et utilisée avec beaucoup de succès par Hénin, Caillère et leurs collaborateurs. Ces auteurs, en variant légèrement le mode opératoire, préparèrent toute une gamme d'argiles phylliteuses (1947, 1948, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1961). Les différentes méthodes expérimentales employées furent les suivantes :

a) ***Méthode par attaque électrolytique.***

En 1947, Hénin et Caillère obtinrent un minéral phylliteux à 7,2 Å apparenté aux antigorites par attaque d'une anode de magnésium dans une solution de silicate de potassium; la cathode étant constituée par du platine. Mais en changeant la nature de l'anode, seuls des silicates non argileux se formèrent (1948, 1953). C'est pourquoi, la méthode fut abandonnée au profit de la technique suivante.

b) ***Mélange de solutions diluées.***

Par un écoulement régulier de diverses solutions diluées de silicates alcalins et de sels de magnésium et d'aluminium dans un ballon porté à ébullition, Hénin et Robichet (1953, 1954)

réussirent à synthétiser à pH 8, une montmorillonite et à pH 7, une antigorite. Une étude systématique fut effectuée dans un cas simple. Des résultats analogues furent obtenus en remplaçant les solutions diluées préparées au laboratoire par des eaux naturelles (eaux de drainage).

c) ***Méthode par attaque de silicates solides.***

Les produits obtenus par la méthode des solutions diluées révélèrent à l'analyse chimique un excès en silice par rapport à la teneur initiale des solutions. L'excédent de silice provenait de l'attaque des parois de verre du ballon servant à l'expérience.

Une nouvelle possibilité s'offrait : celle de préparer les minéraux argileux par attaque de silicates solides. Des fragments de roches incorporés dans des solutions de chlorures de sodium et de magnésium fournirent les éléments de synthèse.

Cette méthode a été appliquée par Pedro (1958, 1960, 1961) pour ses synthèses réalisées à partir de solutions provenant de lessivages de roches. Un résumé de ces travaux a été présenté par Hénin (1954).

d) ***Méthode par diffusion à travers une membrane.***

Une autre méthode fut proposée par Gillis et Dekeyser (1961). Des gels de silice et d'alumine sont disposés dans des sachets en cellophane ou collodion. Les produits diffusent à travers la paroi et recristallisent dans le compartiment extérieur. Mais les produits obtenus jusqu'à présent n'ont pas encore pu être identifiés.

e) ***Résumé des résultats obtenus.***

Les différentes techniques précédentes ont permis à Hénin, Caillère et leurs collaborateurs de préparer les silicates phylliteux, c'est-à-dire, les argiles contenant des ions Mg^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Co^{2+} et Mn^{2+} en position octaédrique. Les expériences montrent que la formation des antigorites et des montmorillonites paraît la plus facile.

A côté des produits phylliteux apparaissent très souvent les hydroxydes des cations présents dans la solution. Par contre, ni phyllites purement alumineuses, ni argiles fibreuses n'ont pu être formées dans ces conditions.

L'influence de divers facteurs présidant à la synthèse des minéraux argileux a pu être mise en évidence. Il existerait ainsi un rapport limite silice/cation métallique et un pH limite pour lesquels un minéral argileux ne se formerait plus. L'addition d'électrolytes a pour effet de faciliter la précipitation des produits. Certains, comme $CaCl_2$, sont des inhibiteurs de la formation des silicates; d'autres, comme Na_2CO_3, contribuent à élever le pH et donnent naissance à des produits colloïdaux.

C. — ÉTAT ACTUEL DES IDÉES SUR LA GENÈSE DES ARGILES

La confrontation la plus ancienne d'un chimiste et d'un géologue au sujet de l'origine des argiles ne pouvait aboutir qu'à la théorie proposée par Mattson : pour une même composition chimique, le chimiste voyait se former des gels alors que le géologue constatait la présence de masses microcristallines. L'échelle de temps étant différente, on attribuait à ce facteur des vertus de recristallisation.

Une seconde hypothèse aussi ancienne découle de faits d'observation; des cristaux de feldspaths étant souvent transformés superficiellement en argiles, on pensait à une hydrolyse sur place avec dissolution préférentielle d'un des constituants amenant la formation de la phyllite.

Nous devons à Correns d'avoir éclairci ce phénomène et d'avoir montré l'existence d'une phase intermédiaire en solution ionique.

Tous ces aspects partiels, quelquefois contradictoires, d'un même mécanisme complexe peuvent être mis en accord en faisant intervenir une phase dissolution : le gel de Mattson, aussi bien que le feldspath, se dissout (très lentement) au profit de l'argile.

Les expériences de Hénin et de Caillère le confirment. Ces auteurs ont d'ailleurs préconisé un mécanisme plus détaillé pour expliquer la formation des phyllites : il se formerait d'abord une couche octaédrique « brucitique » sur laquelle viendrait se polymériser la silice. Ce fait explique leurs succès et leurs échecs.

Il restait à montrer que toutes les argiles, même les kaolins et les argiles fibreuses, se forment à partir de solutions ioniques. On pourrait alors généraliser ces conclusions et affiner ce mécanisme. Certains résultats partiels ont fait l'objet de publications antérieures (WEY-SIFFERT, 1961; SIFFERT-WEY, 1961, 1962).

D. — PLAN DE TRAVAIL

Notre but est de vérifier l'hypothèse de la formation chimique des argiles en milieu aqueux. Ce travail se divise en trois parties principales :

— la première constitue une étude complémentaire sur les nouveaux aspects de la solubilité de la silice;

— la deuxième est un travail expérimental de synthèse d'argiles et notamment de kaolinite et de sépiolite;

— la troisième représente une tentative d'explication physico-chimique des réactions de formation des argiles.

CHAPITRE PREMIER

ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES SUR LA SOLUBILITÉ DE LA SILICE

I. — HISTORIQUE

Le comportement de la silice en milieu aqueux est très complexe. A l'anhydride SiO_2 des chimistes correspondent de nombreux produits d'hydratation. En solution, on trouvera aussi bien des molécules simples $Si(OH)_4$ que des polymères solides, des gels. Le passage de l'un à l'autre se fait d'une manière continue. Les solutions pouvant être soit moléculaires, éventuellement ioniques, soit colloïdales.

Si la solution colloïdale et le gel de silice ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis fort longtemps, la solution vraie (obtenue par dialyse) n'a retenu l'attention des chimistes que depuis peu de temps. Aux environs de 1920, seule la concentration de ces solutions vraies était connue pour différentes températures. La faible valeur obtenue autorisait les chimistes à considérer la silice comme un corps très peu soluble.

Pour le dosage on utilisait la méthode classique de l'insolubilisation en milieu acide avec pesée de l'extrait sec (Willard et Cake, 1920; Lassieur, 1926). Le moyen était fort grossier et ne permettait pas de séparer les molécules simples $Si(OH)_4$ d'éventuels polymères.

Dès 1923, Dienert et Vandenbulke signalaient que seule la silice soluble et non la silice colloïdale réagissait avec le molybdate d'ammonium pour former le silicomolybdate jaune. Snell (1936) décrivait alors la première méthode analytique pour la détermination de la silice soluble en présence de silice colloïdale. Le moyen analytique étant créé, de nombreuses recherches sur la nature de la silice soluble furent entreprises.

Willstätter, Kraut et Lobinger (1925) firent des mesures cryoscopiques et des expériences de dialyse pour déterminer le poids moléculaire dans une solution de silice obtenue par action de $SiCl_4$ sur l'eau. D'autres mesures furent effectuées par Hurd (1938), Treadwell (1935), Gruner et Eloïd (1932).

Par les mêmes moyens H. et W. Brintzinger (1926) montrèrent qu'une solution de silice préparée par hydrolyse de $Si(OC_2H_5)_4$ en milieu acide chlorhydrique dilué est monomoléculaire. De même la décomposition de silicates alcalins par les acides et d'halogénures de silicium par des bases fournit des solutions de silice à faible poids moléculaire (Willstätter, Kraut, Lobinger, 1928).

Mais l'étude de ces solutions se révéla difficile à cause de la grande vitesse de polymérisation de la silice. Mylius et Groschuff (1906) firent des mesures du degré de polymérisation en fonction du temps. On put mettre en évidence l'influence du pH sur la polymérisation (Willstätter, Kraut, Lobinger, 1929). La quantité de silice non polymérisée existant en solution neutre est très faible. Le domaine de stabilité des molécules $Si(OH)_4$ se situe aux environs de pH 2.

Cependant les méthodes cryoscopiques et les expériences de dialyse se révélèrent insuffisantes pour des mesures exactes du poids moléculaire des particules de silice soluble. Une autre difficulté paralysait ces chercheurs. Ils travaillaient à des concentrations trop élevées : une partie importante de la solution monomoléculaire fraîchement préparée se polymérisait en fonction du temps.

Il fallut attendre les travaux de Weitz, Frank et Schuchard (1950) qui reprirent l'étude de Dienert et Vandenbulke et découvrirent que la vitesse de réaction de la silice monomère avec le molybdate était différente de celle du dimère.

Enfin, en 1953, Alexander publia une étude systématique des vitesses de formation des complexes silicomolybdiques en fonction du poids moléculaire de la silice réagissante. Elle est basée sur l'étude de la formation du complexe silicomolybdique acide de Thompson et Houlton (1933) et se prête très bien au dosage de la silice soluble.

II. — MÉTHODE DE DOSAGE D'ALEXANDER

A. — PRINCIPE

Le dosage de la silice s'effectue par colorimétrie du complexe jaune silicomolybdique β $[H_4(Si\,Mo_{12}\,O_{40})]$ décrit par Strickland (1952). On opère en milieu acide pour éviter la polymérisation rapide de la silice (Willstätter, Kraut, Lobinger, 1925, 1928, 1929; Iler, 1955). La vitesse de formation de ce complexe est une fonction du poids moléculaire de la silice.

— La solution de silice monomère préparée par hydrolyse d'orthosilicate de méthyle $Si(OCH_3)_4$ en milieu CH_3OH par H_2SO_4 0,005 M, réagit complètement en moins de 3 minutes avec le molybdate d'ammonium.

— Pour obtenir une même densité optique, la solution de dimères préparée par hydrolyse de disilicate d'hexaéthyle nécessite 6 à 7 minutes.

— Pour des solutions dont le poids moléculaire des particules est plus élevé, la vitesse de réaction diminue très rapidement. Elle est inversement proportionnelle au poids moléculaire de la particule et pratiquement nulle pour des poids moléculaires $Si(OH)_4 \times 10$.

Alexander a soigneusement vérifié le poids moléculaire de ses solutions par des mesures cryoscopiques et trouvé un bon accord avec les valeurs théoriques.

La vitesse de réaction de la silice avec le réactif molybdique est proportionnelle aux concentrations en silice, molybdate et ions H+.

$$v = \frac{dx}{dt} = k\ [\text{silice}]^{n_1}\ [\text{molybdate}]^{n_2}\ [H^+]^{n_3}$$

Mais le dosage s'effectuant en présence d'un grand excès de réactif molybdique et à un pH constant, $\frac{dx}{dt}$ ne dépend que de la concentration en silice.

$$\frac{dx}{dt} = k_1\ [\text{silice}]^{n_1}$$

L'expérience montre que $n_1 = 1$; la réaction est alors du premier ordre par rapport à la silice. En fait Alexander utilise la méthode d'isolement proposée par Ostwald (voir Moore, 1961).

L'équation de vitesse prendra la forme simplifiée :

$$\frac{dx}{dt} = k_1\,(a - x)$$

x, étant la quantité de silice ayant réagi au temps t
a, la quantité de silice initiale
k_1, une constante.

Par intégration, on obtient $-\text{Log}\,(a-x) = k_1 t + \text{C}^{te}$
et pour $t = 0$, $x = 0$ soit $-\text{Log}\,a = \text{C}^{te}$
d'où finalement :

$$\frac{a-x}{a} = e^{-k_1 t}$$

et

$$\frac{x}{a} = (1 - e^{-k_1 t})$$

On sait d'autre part que la densité optique au temps t est égale au logarithme du rapport des intensités lumineuses.

$$(\text{D.O.})_t = \text{Log}\frac{I_0}{I}$$

I_0 = intensité lumineuse incidente
I = intensité lumineuse transmise
A épaisseur constante et pour un même composé, la loi de Beer lie la densité optique à la concentration x :

$$\text{Log}\frac{I_0}{I} = \text{K}x$$

D'où :

$$(\text{D. O.})_t = \text{K}a\,(1 - e^{-k_1 t})$$

Nous utilisons les fractions suivantes :

$y = \dfrac{a-x}{a}$: fraction de la silice initiale non combinée

et $z = \dfrac{x}{a}$: fraction de la silice ayant réagi.

Dans ce cas la densité optique devient :

$$(\text{D.O.})_t = \text{K}a\ (z)$$

Au temps $t = \infty$, la réaction étant totale, z est égal à l'unité. Soit :

$$[(\text{D.O.})_\infty = \text{K}a]$$

Le rapport des deux densités optiques est égal à z

$$\frac{(\text{D.O.})_t}{(\text{D.O.})_\infty} = z \text{ et } y = \frac{(\text{D.O.})_\infty - (\text{D.O.})_t}{(\text{D.O.})_\infty}$$

On peut donc calculer la fraction y à chaque instant en suivant la densité optique à intervalles de temps réguliers.
La relation

$$\frac{a-x}{a} = y = e^{-k_1 t}$$

peut se mettre sous la forme

$$\text{Log}_e\ y = -k_1 t. \text{ D'où } k_1 = -\frac{1}{t}\ \text{Log}_e\ y = -\frac{2{,}303}{t}\ \text{Log y};$$

k_1 est la constante de vitesse de la réaction. ALEXANDER détermine ainsi k_1 et k_2, constantes relatives à la vitesse de réaction du monomère et du dimère.

$$k_1 = 2{,}3\ \text{min}^{-1} \text{ et } k_2 = 0{,}9\ \text{min}^{-1}$$

B. — MODE OPÉRATOIRE

Les solutions de silice à doser doivent contenir au maximum 1 mg SiO_2 par ml et leur pH doit être fixé à $2 \pm 0{,}5$. A une prise de 1 ml de cette solution dans un ballon jaugé de 50 ml, on

ajoute 49 ml de réactif molybdique. On note la densité optique de la solution jaune toutes les 15 secondes après avoir mélangé la solution de silice avec le réactif.

Préparation du réactif molybdique.

On ajoute à 40 ml de solution de paramolybdate d'ammonium $(NH_4)_6\ Mo_7\ O_{24},\ 4\ H_2O$ (100 g/litre) placés dans un ballon jaugé de 1 litre, 500 ml d'eau distillée, puis 100 ml d'une solution H_2SO_4 N, et on complète à 1 litre avec de l'eau distillée.

III. — VÉRIFICATION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE D'ALEXANDER

Nous nous sommes proposés de vérifier l'essentiel du dosage d'ALEXANDER et de déterminer les valeurs des constantes de vitesse de réaction.

A. — CINÉTIQUE DE FORMATION DU COMPLEXE SILICOMOLYBDIQUE

Nous avons étudié l'avancement des réactions des acides monosilicique et disilicique avec le molybdate d'ammonium en fonction du temps. Pour cela, il était nécessaire d'opérer avec des solutions pures de silice monomère et dimère.

L'acide monosilicique est obtenu, soit par hydrolyse d'esters orthosiliciques $Si(OC_2H_5)_4$ ou $Si(OCH_3)_4$ (ALEXANDER, 1953), soit à partir de solution de silicate de sodium Na_2SiO_3 (ALEXANDER, 1953).

L'acide disilicique est obtenu par hydrolyse en milieu très légèrement acide d'ester hexaéthyldisilicique (ALEXANDER, 1953).

— Préparation d'orthosilicate de méthyle $Si(OCH_3)_4$.

Nous avons utilisé la méthode décrite par HELFERICH et HAUSEN (1924).

A 4,4 moles d'alcool méthylique anhydre placés dans un ballon réfrigéré, on ajoute goutte à goutte 1 mole de tétrachlorure de silicium. Lorsqu'il ne reste plus de $SiCl_4$, on chauffe progressivement le ballon jusqu'à ébullition. Après une heure de chauffage quand tout l'acide chlorhydrique s'est dégagé, on refroidit et secoue la solution avec du méthylate de sodium afin d'éliminer toute trace de silice. Dès que le papier Congo ne bleuit plus, on fractionne le mélange par distillation. Le liquide qui passe à 120°-122 °C à la pression ordinaire est le silicate de méthyle $Si(OCH_3)_4$.

La pureté de cet ester a été vérifiée par son spectre d'absorption infra-rouge, son point d'ébullition et son indice de réfraction.

— Préparation d'hexaéthyldisilicate : $Si_2O\ (OC_2H_5)_6$.

La méthode de préparation est analogue à celle utilisée pour l'orthosilicate de méthyle.

Le mode opératoire est indiqué par NILS HELLSTRÖM (1949).

On ajoute goutte à goutte un mélange de 55 g (69 ml) d'alcool absolu (1,195 mole) et de 1 g d'eau (0,055 mole) à 50 g de $SiCl_4$ (0,294 mole) en agitant le mélange réactionnel. Quand l'acide chlorhydrique cesse de se dégager, on chauffe au bain-marie pendant 3 heures sous reflux.

Le mélange est alors fractionné et donne :

— 16 ml d'alcool en excès : T.E. = 78,5 à 79 °C
— 14 ml passant à 161-165 °C : $Si(OC_2H_5)_4$
— 13,5 ml passant entre 165 et 230 °C
— 7 ml passant entre 230 et 233 °C : $Si_2O(OC_2H_5)_6$
— 6 ml passant entre 240 et 300 °C : esters supérieurs.

La fraction correspondant à l'ester cherché a été redistillée deux fois. On recueille finalement 1,05 g de produit dont les caractéristiques physiques sont comparées à celles données par la littérature pour $Si_2O(OC_2H_5)_6$.

	$Si_2O(OC_2H_5)_6$	Produit
T.E. 760 mm Hg	235-237 °C	235-237 °C
Densité	1,02	1,01
Indice de réfraction	1,3910	1,3930

La concordance semble indiquer que le produit préparé est bien

$$(C_2H_5O)_3 — Si — O — Si — (OC_2H_5)_3.$$

Pour l'orthosilicate d'éthyle, nous avons utilisé le produit R.P. livré dans le commerce.

— Préparation des solutions de silice monomère et dimère.

a) *Solution de silice monomère.*

On prépare une solution à 3 % en silice à partir d'orthosilicate de méthyle ou d'éthyle dans l'alcool méthylique. Une quantité adéquate de cette solution méthylique est hydrolisée par H_2SO_4 0,005 M pour avoir une concentration finale en silice de 0,12 mg SiO_2 par ml.

b) *Solution de silice dimère.*

On traite 712 mg du disilicate d'hexaéthyle par 500 ml de solution H_2SO_4 0,005 M pendant 2 heures à 25 °C.

Etude cinétique de la formation du complexe silicomolybdique.

Nous avons étudié la vitesse de formation du complexe jaune par des mesures de densité optique au spectrophotomètre « Jobin-Yvon ». La méthode est calquée sur celle d'Alexander. On ajoute à 5 ml de solution silicique, 45 ml de réactif molybdique. La solution est introduite dans l'appareil immédiatement après avoir fait le mélange. Les lectures de densité optique sont effectuées toutes les 15 secondes.

Dans le tableau I_1, nous indiquons les différentes valeurs obtenues pour le rapport des densités optiques en pour cent.

Tableau I_1

Temps	$Si(OCH_3)_4$		$Si(OC_2H_5)_4$
	$\frac{(D.O.)_t}{(D.O.)_\infty}$ %	$\frac{(D.O.)_t}{(D.O.)_\infty}$ %	$\frac{(D.O.)_t}{(D.O.)_\infty}$ %
1'15"	95,6		
1'30"	97,6	96,6	
1'45"	98,8	98,5	94,3
2'	99,2	99,5	96,2
2'15"	100	100	97,2
2'30"			98,15
2'45"			99,0
3'			99,4
3'15"			100

Sur la figure I_1 nous avons tracé :

— en ordonnées les variations du rapport des densités optiques en %

— en abscisses, le temps.

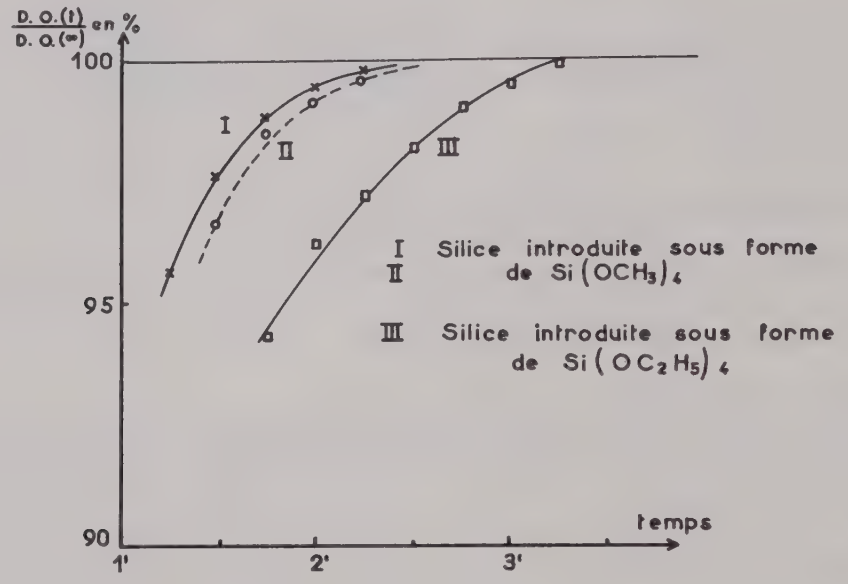


FIG. I_1. — Variation de la densité optique en fonction du temps.

Les courbes I et II sont relatives à la solution silicique préparée par hydrolyse d'orthosilicate de méthyle. La courbe III correspond à la solution monomoléculaire obtenue par hydrolyse de l'orthosilicate d'éthyle $Si(OC_2H_5)_4$. L'allure des trois courbes est identique. La réaction est complète pour la valeur 100 du rapport $\frac{(D.O.)_t}{(D.O.)_\infty}$ %, c'est-à-dire après 3 minutes.

B. — DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DE RÉACTION

a) ***K_1 pour la silice monomère.***

Nous plaçons un volume x ml de la solution monomoléculaire dans un ballon jaugé de 50 ml. Au temps $t = 0$, nous ajustons à 50 ml avec le réactif molybdique. La densité optique est lue toutes les 15 secondes. Les valeurs de $(D.O.)_t$ et $(D.O.)_\infty$ permettent de calculer y.

On détermine ensuite graphiquement la constante K_1 en portant log y en fonction de t. On obtient la droite $\log y = \frac{-k}{2{,}303} t$ dont la pente est $\frac{k}{2{,}303}$.

Nous avons effectué plusieurs essais de détermination de k_1 pour différents volumes de x, à savoir 3, 5 et 6 ml de solution de silice monomère pour 50 ml de solution finale. La solution de silice monomère contenait 190,2 µg SiO_2/ml (1 µg = 10^{-6} g). Dans le tableau I_2, nous avons porté les valeurs de la densité optique en fonction du temps pour les différentes prises de la solution silicique. Les valeurs calculées de y et log y, y figurent également.

La figure I_2 représente les droites obtenues en portant log y en fonction du temps. Elles passent toutes les trois par l'origine. La détermination graphique de leurs coefficients angulaires nous donne les valeurs de k_1 pour les trois cas envisagés.

$k_1 = 1{,}84$ min^{-1} pour $x = 3$ ml
$k_1 = 1{,}76$ min^{-1} pour $x = 5$ ml
$k_1 = 1{,}65$ min^{-1} pour $x = 6$ ml.

On constate que k_1 diminue régulièrement avec x croissant.

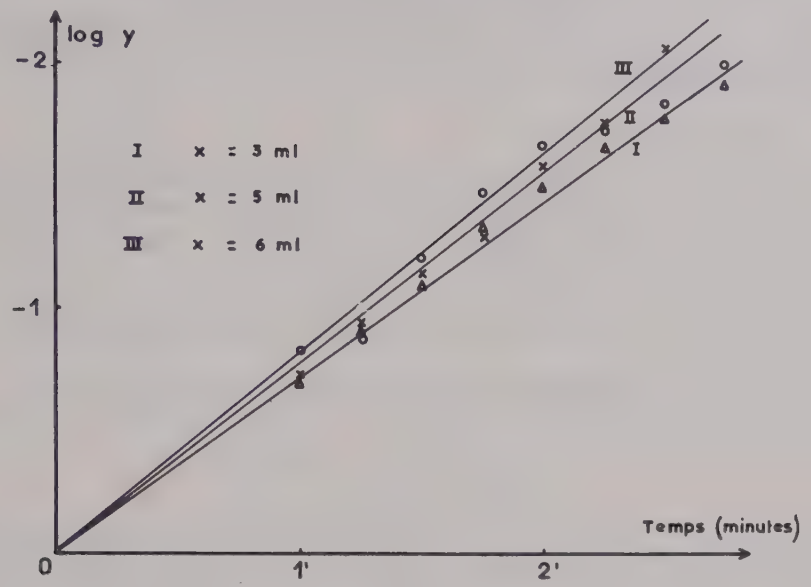


Fig. I_2. — Détermination graphique de la constante de vitesse de réaction K_1.

Tableau I_2

Temps minutes	$x = 3$ ml			$x = 5$ ml			$x = 6$ ml		
	$(D.O.)_t$	y	log y	$(D.O.)_t$	y	log y	$(D.O.)_t$	y	log y
1'	0,178	0,152	— 0,819	0,286	0,185	— 0,733	0,339	0,191	— 0,719
1'15"	0,190	0,142	— 0,848	0,312	0,111	0,955	0,368	0,121	0,918
1'30"	0,197	0,062	1,208	0,326	0,071	1,149	0,386	0,078	1,108
1'45"	0,203	0,033	1,482	0,336	0,051	1,293	0,400	0,0457	1,341
2'	0,205	0,023	1,639	0,342	0,0256	1,592	0,406	0,031	1,509
2'15"	0,206	0,019	1,722	0,345	0,017	1,770	0,410	0,0214	1,670
2'30"	0,207	0,014	1,854	0,348	0,0085	2,071	0,412	0,0167	1,778
2'45"	0,208	0,0095	2,023	0,350	0,0028	2,553	0,414	0,0119	1,925
3'	0,209	0,0047	2,328	0,350	0,0028	2,553	0,418	0,0023	2,639
3'15"	0,210	0	—	0,351	0	—	0,419	0	—
3'30"	0,210	0	—	0,351	0	—	0,419	0	—

En effet, considérons l'expression de la vitesse de réaction de la silice avec le réactif molybdique :

$$v = \frac{dx}{dt} = k\ [\text{silice}]^{n_1}\ [\text{molybdate}]^{n_2}\ [H^+]^{n_3}$$

Lorsque les concentrations en molybdate et en ions H^+ sont constantes, elle se simplifie et se met sous la forme :

$$v = k_1 \, [\text{silice}]^{n_1} \text{ avec } k_1 = k \, [\text{molybdate}]^{n_2} \, [H^+]^{n_3}$$

La constante k_1 est donc une fonction de la concentration en molybdate. Sa valeur augmente avec la concentration en molybdate. Ainsi, ALEXANDER (1953) a trouvé pour K_1 la valeur maximum de 2,3 min^{-1} en travaillant avec un volume $x = 1$ ml de solution de silice.

Par conséquent, il est difficile de déterminer la constante k_1 avec l'exactitude voulue. Pour avoir des résultats reproductibles, il y a lieu d'opérer avec un volume de réactif molybdique et un pH constants (GOVETT, 1961).

b) ***K_2 pour la silice dimère.***

La solution de dimères est préparée en ajoutant à 10 ml d'une solution de 1,05 g de $Si_2O(OC_2H_5)_6$ dans 100 ml d'alcool méthylique anhydre la quantité suffisante de H_2SO_4 0,005 M.

L'hydrolyse de l'ester disilicique conduit à l'acide disilicique en 2 heures à 25 °C (ALEXANDER, 1953). Mais l'acide disilicique se dépolymérise peu à peu.

On constate, en effet, une augmentation de la constante de vitesse k_2 au cours du temps.

Ainsi : $k_2 = 0{,}92$ min^{-1} en effectuant les mesures 2 heures après le début de l'hydrolyse de l'ester

$k_2 = 1{,}12$ min^{-1} en opérant sur la même solution une semaine après.

Comme k_1, k_2 dépend du volume x de la prise : pour la même solution et à la même période, on trouve :

$k_2 = 0{,}90$ min^{-1} pour $x = 2$ ml
$k_2 = 0{,}82$ min^{-1} pour $x = 4$ ml.

k_2 est donc encore plus difficile à déterminer de façon satisfaisante que k_1. Dans ces conditions, il nous a semblé difficile, sinon impossible, de doser en mélange $Si(OH)_4$ et $Si_2O(OH)_6$. En effet, les constantes de vitesse de réaction entre les différents acides siliciques et le réactif molybdique dépendent de trop de facteurs qu'il n'est pas toujours possible de fixer. C'est pourquoi, nous nous sommes limités à doser la somme des acides monomère et dimère sans essayer de déterminer la proportion de chacun d'eux.

Mode opératoire adopté pour le dosage de la silice.

Les solutions de silice à doser sont d'abord diluées à une concentration maximum de 1 mg de SiO_2 par ml. Leur pH est fixé à 2,0 ± 0,5 par addition d'une éventuelle quantité d'acide sulfurique décinormal.

A une prise, toujours constante, de 5 ml de solution de silice, introduite dans un ballon jaugé de 50 ml, on ajoute 45 ml de réactif molybdique (préparation décrite au paragraphe II B).

Les lectures de densité optique sont effectuées 7 minutes après avoir mis la silice au contact du réactif molybdique. Ce temps est suffisamment court pour éviter l'interférence d'éventuels polymères à l'exception des dimères. C'est un test suffisant pour mesurer la quantité de molécules mono et dimères dans l'eau.

Une courbe d'étalonnage, préalablement établie, permet de déterminer la concentration en silice à partir de la densité optique.

La figure I_3 représente cette courbe :
— en ordonnées, les p.p.m. de silice (p.p.m. = parties par million),
— en abscisses, la densité optique des solutions jaunes.

REMARQUES : L'appareil « Jobin-Yvon » présente pour ces mesures les caractéristiques suivantes :

sensibilité du galvanomètre	6;
lampe	tungstène;
cellule	antimoine;
longueur d'onde	4200 Å;
largeur de fente	6 microns;
résistance de charge	3.

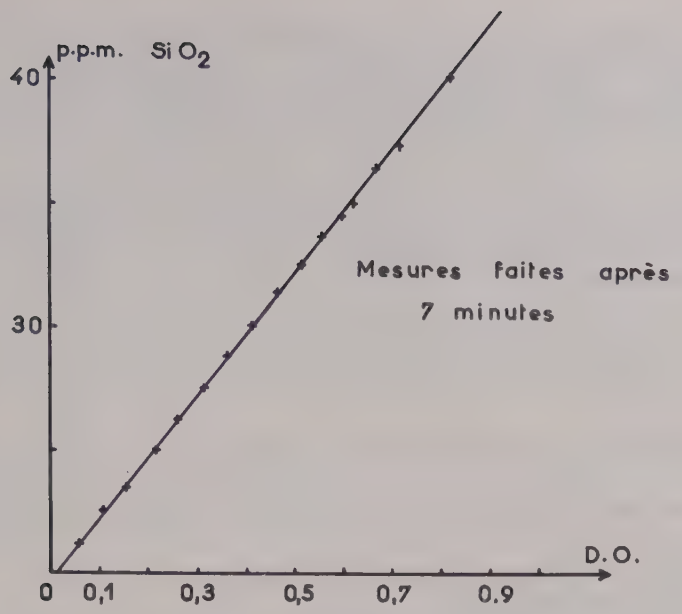


Fig. I_3. — Courbe d'étalonnage : Analyse colorimétrique de $Si(OH)_4$ monomère.

IV. — SOLUBILITÉ DE LA SILICE DANS L'EAU

La limite de dissolution de la silice (120-140 µg/ml) dans l'eau à température ordinaire est connue depuis fort longtemps (Struckman, 1855; Lenher et Merril, 1917; Archer et Kettle, 1932; Nutting, 1932; Hitchen, 1935; Spychalsky, 1938; Correns, 1940; Jephcott et Johnston, 1950). Elle avait été déterminée par la méthode de la pesée de l'extrait sec.

Cependant, on ignorait s'il s'agissait d'un équilibre de dissolution. On ne connaissait pas non plus la nature exacte de la silice soluble.

Dès la parution de la méthode de dosage d'Alexander, de nouvelles données sur la solubilité de la silice affluèrent.

Alexander, Heston et Iler (1954); White, Brannock et Murata (1956); ainsi que Krauskopf (1956, 1959) aux Etats-Unis, Okamoto, Okura et Goto (1957) et Iwasaki, Katsura et Tarutani (1951, 1954) au Japon, Morachevskii et Piryutko (1956) en U.R.S.S., Baumann (1955) en Allemagne, ont appliqué ce test ces dernières années, au problème géochimique de la silice dans l'eau. Leurs travaux ont permis de préciser le comportement chimique de la silice dans l'eau.

Krauskopf a publié un résumé de ces travaux (1956 et 1959).

1. La silice est plus soluble qu'on ne le pensait. Une silice amorphe possède une solubilité de 50-80 µg/ml à 0 °C, 100-140 µg/ml à 25 °C. 360 à 420 µg/ml à 100 °C. Il s'agit de solubilité vraie, la silice se trouvant à l'état de molécule $Si(OH)_4$.

Des solutions de cette concentration peuvent être obtenues, soit en mettant un gel de silice (actigel) en présence d'eau, soit en laissant vieillir une solution sursaturée, obtenue par exemple par dissolution de la silice à chaud.

2. Les formes cristallines de la silice ont des solubilités moindres. Celle du quartz atteint 6 à 14 µg/ml à la température ordinaire. Celles de la tridymite, de la cristobalite, devraient être un peu supérieures, mais Krauskopf ne donne aucun chiffre.

La solubilité de l'opale semble être très proche de celle de la silice amorphe.

3. La solution en équilibre avec la silice amorphe est théoriquement métastable vis-à-vis des formes cristallines, mais la vitesse de cristallisation est pratiquement nulle dans ces conditions.

4. La silice en solution existe à l'état de molécules $Si(OH)_4$ et non à l'état colloïdal. Cet acide silicique s'ionise uniquement à des pH > 9.

5. La silice n'est pas plus soluble en milieu légèrement alcalin (pH < 9) qu'en milieu acide. Pour des pH > 9, la solubilité croît très rapidement vu l'ionisation de SiO_4H_4 (Iler, 1955) :

$$Si(OH)_4 + H_2O + OH^- \rightleftarrows [Si(OH)_5, H_2O]^-$$

6. La silice amorphe est presque aussi soluble dans l'eau de mer que dans l'eau pure.

7. En refroidissant une solution sursaturée, la silice en excès ne précipite pas toujours et peut fournir une solution colloïdale. Ce phénomène se produit surtout en milieu acide et pour des faibles degrés de sursaturation.

8. Les vitesses de dissolution et de dépolymérisation de la silice amorphe sont faibles, surtout en solution acide. Ceci veut dire, que des solutions n'ayant pas atteint l'équilibre peuvent exister suffisamment longtemps pour avoir un intérêt géologique. Ces solutions hors d'équilibre peuvent être soit sursaturées, soit ne pas encore être sursaturées en $Si(OH)_4$ quoiqu'elles renferment de la silice colloïdale.

Les vitesses de dissolution et de dépolymérisation augmentent rapidement avec la température.

9. Alors qu'on peut coaguler la silice colloïdale par un apport d'électrolytes, la silice en solution vraie ne peut être précipitée que par des réactifs spécifiques (action de cations Al^{3+} en particulier).

Krauskopf conclut en soulignant que ces faits délimitent les hypothèses permises pour le transport et la précipitation de la silice.

Après avoir mis au point le dosage colorimétrique, nous avons vérifié les résultats publiés par ces auteurs.

A. — SOLUBILITÉ DE LA SILICE

Nous avons étudié la cinétique de dissolution de différentes variétés de silice dans l'eau. Une quantité connue de solide (25 ou 50 grammes) est introduite dans un flacon en polyéthylène contenant 450 ml d'eau distillée et on suit la concentration en silice en fonction du temps.

Tableau I_3

Silice amorphe et gel

Temps (jours)	Silice amorphe (Schéring-Kahlbaum) 50 g/ 450 ml	Silice amorphe (Schéring-Kahlbaum) 25 g/ 450 ml	Silicagel (Prolabo) 50 g/ 450 ml
	en µg/ml	en µg/ml	en µg/ml
1	11,84	48,5	
2	110,5	71,25	39
3	126,0	99,0	
4		122,0	
6	180,75	139,5	
7		147,5	60
8	140	148,5	66
10			78
12			
13			
14		157,5	84,5
15			90,5
16			92,0
21	140,2	150	108
30		136	120
40		134	125
48	136,0		

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau I_3. Nous avons fait figurer dans les colonnes 1 et 2, les résultats relatifs à la dissolution d'une silice amorphe de Schéring-Kahlbaum et dans la colonne 3 celle d'un silicagel « Prolabo ». La limite de solubilité pour les 2 formes de silice est comprise entre 126 et 140 µg de SiO_2 par ml. Elle est atteinte beaucoup plus vite avec la silice amorphe (6 jours) que pour le silicagel (40 jours). Pour la quantité double de silice, la vitesse de dissolution est deux fois plus élevée.

Exemple : 50 g SiO_2/450 ml — solubilité de 126 µg/ml en 3 jours (colonne I);
25 g SiO_2/450 ml — solubilité de 130 µg/ml en 6 jours (colonne II).

Le temps de mise en équilibre dépend donc de la surface solide-liquide.

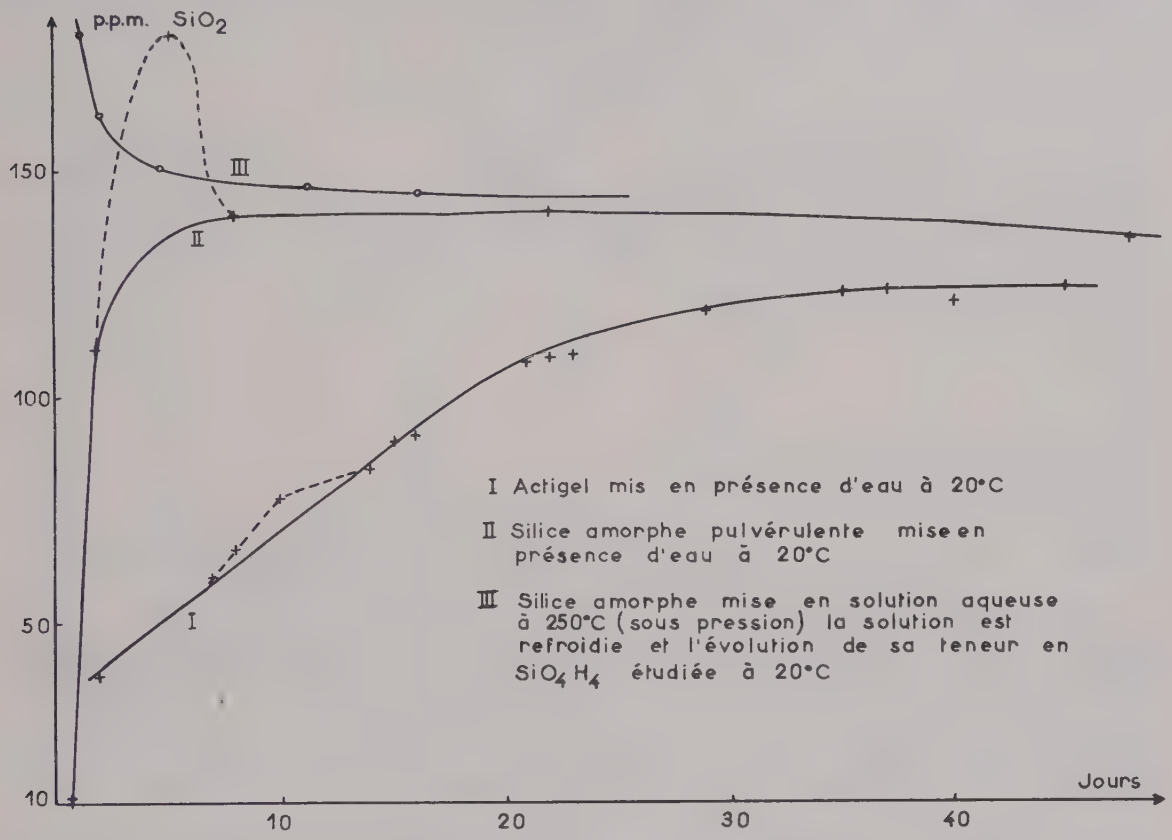


Fig. I_4. — Courbes de dissolution de la silice amorphe en fonction du temps.

Sur la figure I_4, nous représentons l'évolution de la teneur en silice monomoléculaire en fonction du temps.

— courbe I : eau mise en contact de la silice amorphe (50 g/ 450 ml d'eau);
— courbe II : eau mise en contact de l'actigel du commerce (50 g/ 450 ml d'eau);
— courbe III : solution préparée en mettant SiO_2 amorphe en présence d'eau à 300°C et sous pression; la vitesse de dissolution et la solubilité étant plus grandes, on observe après refroidissement, la diminution de la teneur en silice monomoléculaire en fonction du temps.

La courbe tend vers une asymptote pour 140 µg/ml de silice. Il s'agit donc bien d'une *vraie solubilité.*

B. — SOLUBILITÉ DES AUTRES FORMES DE SILICE

Il était intéressant de connaître l'influence de l'état d'agrégation de la silice sur sa solubilité. D'un point de vue thermodynamique, la variété la plus stable (quartz) doit posséder la solubilité la plus faible.

Les expériences précédentes pour la silice amorphe ont été reprises avec du quartz, de l'opale et de la cristobalite. On constate que les variétés cristallines de la silice sont nettement moins solubles.

Le tableau I_4 résume les résultats obtenus. Pour des grains de quartz et d'opale de diamètre compris entre 250 et 500 microns, la teneur en SiO_2 de la solution est pratiquement nulle au bout de 200 jours. Lorsqu'on réduit les particules à un diamètre inférieur à 5 microns, la solubilité s'accroît respectivement à 7 et 45,5 µg de SiO_2 par ml.

TABLEAU I_4

Temps (jours)	Quartz (Sable de Fontainebleau) 1,5 g/400 ml		Opale 1,5 g/450 ml		Cristobalite (Terre à diatomées) 1,5 g/450 ml
	250µ < Ø < 500µ	Ø < 5µ	250µ < Ø < 500µ	Ø < 5µ	Ø < 250 mm
1	0	0,5	0	1,25	3
7	0	0,5	0	5,12	5,25
13	0	1	ε	9,0	
20	0	2,87	ε	12	10,5
27	0	2,50	ε	16	
34	0	6,00	ε	17,25	16
43	0	7,00	0,2	20,62	19
200	ε	7,00	0,5	45,5	68,0

Toutes les concentrations en silice sont exprimées en µg/ml.

L'opale utilisée est amorphe aux rayons X. C'est donc une véritable variété de silice amorphe. Mais la surface de contact silice-solution étant moindre que pour la silice amorphe de Schéring-Kahlbaum, on concoit aisément que la durée de dissolution soit plus grande. Un temps suffisamment long devrait permettre à la solution d'atteindre la limite de solubilité de 120-140 µg/ml.

Pour le quartz, la teneur de la solution surnageante reste constante à partir de 7 µg SiO_2 par ml. Il semble que dans ce cas, la limite de solubilité soit atteinte. Nous retrouvons les valeurs indiquées dans la littérature. (LENHER et MERRIL, 1917; LUCAS et DOLAN, 1939; DENNY, ROBSON et IRWIN, 1937; PFAFF, 1873; GRUNER, 1930; GARDNER, 1938; SIEVER, 1957).

Dans la dernière colonne du tableau I_4 figurent les résultats pour une terre d'infusoires (Kieselguhr Prolabo) dont le diagramme de diffraction des rayons X a révélé une structure de cristobalite bien formée. La teneur en silice pour cette solution augmente régulièrement. Au bout de 200 jours, la concentration est de 68 µg de SiO_2 par ml, et la limite n'est pas atteinte.

La figure I_5 reproduit les courbes de dissolution de ces différentes variétés de silice.

L'influence de la taille des grains de quartz sur a vitesse de mise en solution a été abordée. Celle-ci ne s'accroît que très peu même pour les grains les plus fins obtenus par lévigation en milieu aqueux.

Par contre du quartz fraîchement broyé présente une solubilité anormalement élevée (figure I_6). Il semble y avoir à côté du quartz une faible quantité de silice amorphe (environ 0,1 $^0/_{00}$).

En effet, après avoir attendu la mise en équilibre de la solution silicique avec le quartz broyé, on sépare les deux phases et remet le quartz en présence d'eau. Sa solubilité redevient normale (courbe III — figure I_6). La silice amorphe présente provient sans doute d'une amorphisation superficielle du quartz lors du broyage. La différence d'ordonnées avec la courbe II permet de calculer la quantité de silice amorphe contenue dans le quartz initial.

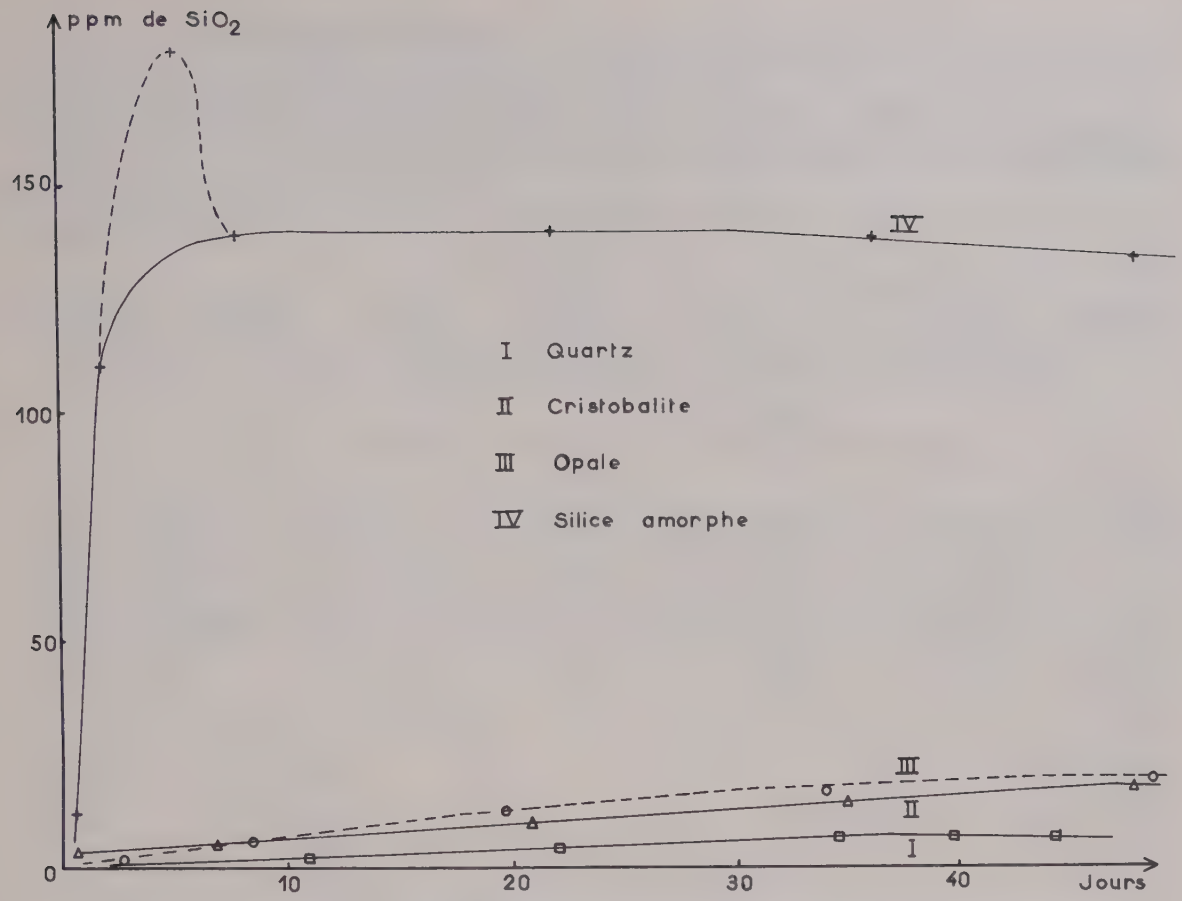


FIG. I_5. — Courbes de dissolution des variétés de silice en fonction du temps.

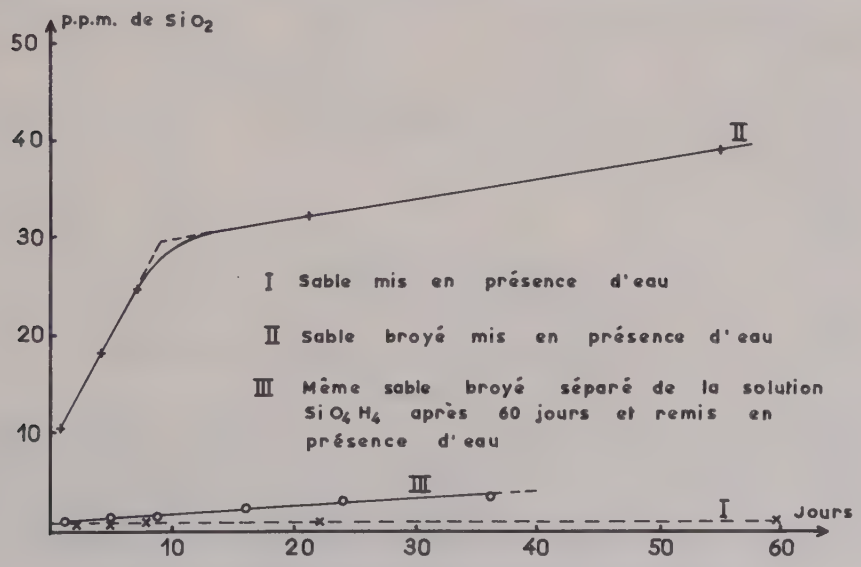


FIG. I_6. — Influence du broyage sur la solubilité du quartz.

C. — SOLUBILITÉ DE LA SILICE DES SILICATES PHYLLITEUX

Nous avons examiné la solubilité de la silice de diverses argiles. Les résultats des dosages de la silice libérée à partir de ces minéraux sont portés dans le tableau I_5.

TABLEAU I_5

Temps (jours)	Montmorillonite Naturelle (Camp-Berteau) 25 g/450 ml	Montmorillonite H+ 25 g/450 ml	Kaolin naturel (St-Austell) 25 g/450 ml	Kaolin H+ 25 g/450 ml	Mica muscovite 1 g/400 ml	Mica phlogopite 1 g/400 ml
1 ...	7	20,5	0	0	0	0
8 ...	8,25	33,75	1,75	0	2,75	0,75
13 ...					4,25	1,0
15 ...	7,25	42,5	1,60	0,35		
15 ...	7,12	41,0	0,38	0,50		
16 ...	6,75	42,5	1,50	0,85		
18 ...					5,37	2,25
20 ...	6,60	44,5	0,4	0,35		
22 ...	7,62	51,0	4,0	1,75		
30 ...					7,1	2,0
34 ...					6,5	1,75
43 ...					8,10	2,35
206 ...					10,50	2,0

La figure I_7 présente l'allure des différentes courbes de dissolution de la silice des argiles.

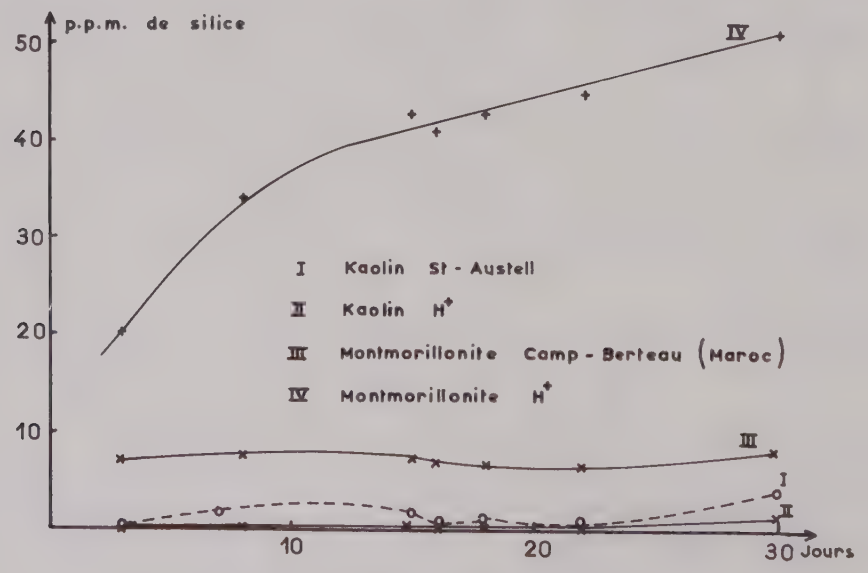


FIG. I_7. — Solubilité de la silice des argiles.

Ces solubilités sont très faibles pour les kaolins, plus importantes pour les montmorillonites naturelles. La forte solubilité apparente de la montmorillonite H+ est vraisemblablement due à une altération superficielle de cette argile en silice par suite de l'attaque acide.

Dans les deux dernières colonnes, nous comparons les solubilités de deux micas. Il est surprenant de constater que le mica alumineux (muscovite) présente une solubilité nettement supérieure à celle du mica magnésien (phlogopite).

Mais quoiqu'il en soit, la *silice des argiles ou des phyllites est nettement moins soluble que la silice amorphe.*

V. — CONSÉQUENCES GÉOCHIMIQUES

A. — ÉTAT DE LA SILICE DANS LES EAUX NATURELLES

La teneur en silice des eaux naturelles est habituellement inférieure à la limite de solubilité vraie du monomère (100 à 140 µg par ml). Clarke (1924) indique que la majorité des eaux de rivières contiennent moins de 35 µg de silice par ml. La teneur en silice de l'eau de mer est encore plus faible : 1 à 2 µg (Wattemberg, 1937, 1938; Krauskopf, 1959; Bien, 1959).

Par conséquent, l'état normal de la silice dans les eaux naturelles, à l'équilibre, est la *solution monomoléculaire.* Les solutions colloïdales sont exceptionnelles sauf dans des cas rares (geysers, par exemple).

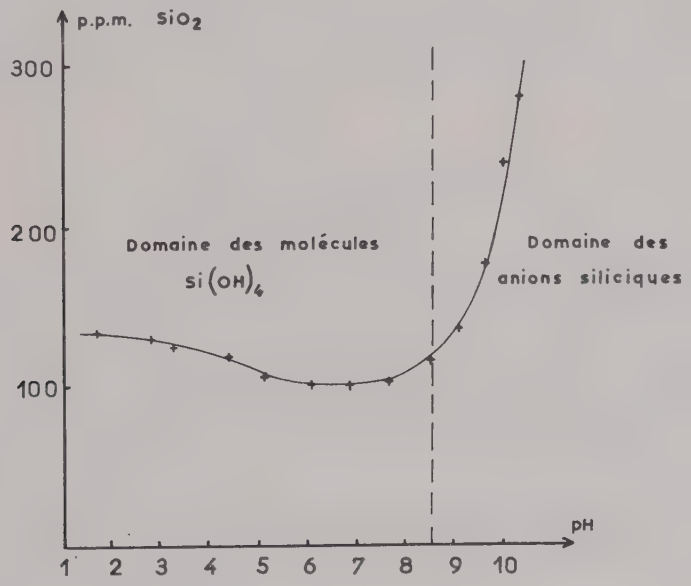


Fig. I_8. — Solubilité de la silice en fonction du pH.

Sur la figure I_8, nous avons représenté la courbe de solubilité de la silice monomoléculaire en fonction du pH. On constate que l'influence du pH est pratiquement nulle dans les conditions du milieu naturel ($2 < pH < 9$). Ce facteur ne peut donc jouer aucun rôle dans la dissolution et la précipitation de la silice à la surface du globe.

Une conséquence importante est que *toute néoformation de silicates dans le milieu aqueux utilise les molécules simples $Si(OH)_4$ comme matière première à l'exclusion de toute autre forme de silice.*

B. — FORMATION DES ARGILES

Nous avons vu que la solubilité de la silice des argiles est nettement inférieure à celle de la silice amorphe. Ceci est d'importance, car toute solution de silice contenant 20 à 140 µg de silice par ml est sursaturée vis à vis des argiles.

La *formation des cristaux de ces minéraux par réaction chimique de la silice monomoléculaire avec d'autres ions est donc possible.* Elle permettrait en même temps d'expliquer la faible teneur en silice des eaux naturelles, surtout celle de l'eau de mer (WATTENBERG, 1938; KRAUSKOPF, 1959).

CHAPITRE II

RÉACTIONS CHIMIQUES DE LA SILICE MONOMOLÉCULAIRE CONDUISANT AUX ARGILES

Nous venons de voir dans le chapitre précédent, la faible concentration de la silice dans l'eau de mer. Harvey (1949) indique un maximum de 7 µg de silice par millilitre dans les eaux profondes. D'autre part, la silice est aussi soluble dans l'eau de mer que dans l'eau distillée (120 µg/ml) (Krauskopf, 1959).

Cette concentration reste donc anormalement faible malgré l'apport continuel de silice par les eaux de rivières.

Les géologues admettent une insolubilisation de cette silice et proposent les mécanismes suivants :

— évaporation
— variation de température
— variation du pH du milieu
— adsorption biologique
— adsorption physique.

Les deux premiers mécanismes, évaporation et variation de température, ne semblent pas intervenir lors du dépôt de la silice dans la mer. En effet, la mer constitue un milieu à température particulièrement constante pour une profondeur et une latitude données.

Jusqu'à ces dernières années, les géologues admettaient que la solubilité de la silice augmentait régulièrement avec le pH et que sa précipitation s'effectuait par une brusque diminution du pH du milieu (Correns, 1941). Mais en 1954, Alexander, Heston et Iler publièrent leur travail sur la solubilité de la silice et montrèrent l'impossibilité de la précipitation de la silice soluble par un changement de pH, tel qu'il peut survenir dans un milieu naturel. Il fallait donc abandonner le troisième mécanisme proposé.

L'adsorption biologique de la silice par le plancton est difficile à apprécier. Elle est importante pour certaines périodes de l'année, et nulle pour d'autres. Elle ne se manifeste d'ailleurs que dans les eaux de surface. Par conséquent, ce mécanisme, bien que non négligeable, ne permet pas à lui seul d'expliquer la faible teneur en silice des océans.

Il en est de même de l'adsorption physique sur différentes substances solides. Ni la calcite, ni l'hydroxyde de fer, la kaolinite ou la montmorillonite, ne diminuent la teneur en silice d'une solution monomoléculaire (Krauskopf, 1956). Bien (1959) indique une diminution de l'ordre de 10 % en présence de bentonite, d'oxyde d'aluminium ou de boues de rivières.

D'après Jephcott et Johnston (1950), l'oxyde d'aluminium est capable de réduire la teneur en silice de 170 à 30 µg par ml. Des auteurs japonais (Goto, 1955, 1956; Okamoto, 1957) ont pu mettre en évidence la diminution de la silice en présence d'ions Al^{3+} dans un large domaine de pH.

Krauskopf (1959) reprend une hypothèse d'Iler (1955), hypothèse d'une *réaction chimique*

entre l'ion Al^{3+} et la silice avec formation de minéraux argileux. Cette formation constituerait, en réalité, la meilleure explication à la faible concentration en silice des eaux naturelles. Iler (1955) fait remarquer que d'autres ions polyvalents devraient agir d'une manière analogue à l'aluminium, principalement Mg^{2+}.

Ce processus d'enlèvement de la silice soluble était connu dès 1940 des chimistes spécialisés dans l'épuration des eaux. Avant la découverte des échangeurs d'ions, ce problème avait beaucoup préoccupé les chimistes. L'adoucissement de l'eau, c'est-à-dire, l'élimination du calcium et du magnésium soluble, s'effectuait alors par précipitation de l'hydroxyde de magnésium et du carbonate de calcium à l'aide de carbonate de sodium et de chaux. Des dosages effectués avant et après adoucissement indiquaient l'élimination de la majeure partie de la silice lors du traitement. La silice dissoute serait adsorbée ou réagirait avec l'hydroxyde de magnésium (Kirk et Othmer, 1955).

Aussi les matériaux les plus couramment utilisés pour la désilicification furent-ils à base de produits magnésiens ou alumineux dont les pouvoirs adsorbants sont élevés (Betz et Noll, 1941, 1943; Wesly, 1943; Siegert, 1940; Lindsay, 1940; Behrmann et Gustafon, 1940; Tiger, 1942). L'emploi d'un mélange d'aluminate de sodium et de magnésium se révéla être le plus efficace (Peters et Turner, 1940). De nombreux brevets furent pris. Mais généralement ces recherches se limitèrent à l'étude de la capacité d'épuration des produits. Les compositions chimiques des cofloculats sont rarement citées et aucune étude structurale n'est connue. On admet qu'il se forme des gels mixtes, éventuellement des composés hydratés à structure variable.

La silice est donc éliminée de l'eau par des composés magnésiens et alumineux. Les argiles marines pourraient constituer le produit de cette réaction. Il reste à savoir comment se fait cette réaction :

1) par adsorption de silice par un oxyde, ou un hydroxyde et formation de gel, lequel évoluerait en silicate;
2) par réaction des particules en solution avec formation directe du même silicate.

Le champ des expériences à effectuer étant très vaste, il nous a fallu entreprendre des expériences préliminaires.

I. — EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

A. — ACTION DE DIVERS CORPS SOLIDES SUR UNE SOLUTION SATURÉE EN SILICE MONOMOLÉCULAIRE

La littérature sur l'adsorption de la silice soluble par les corps solides prête à confusion. D'un côté, Jephcott et Johnston (1950) indiquent une forte diminution de la concentration en silice en présence d'oxyde d'aluminium, d'un autre côté Krauskopf (1959) signale que la solubilité reste constante en présence d'hydroxyde de fer.

Il nous a semblé bon de reprendre et de compléter ce travail.

1. Corps solides.

a) *Oxydes - hydroxydes.*

Nous avons étudié l'adsorption de la silice soluble par les oxydes $\gamma\ Al_2O_3$ (Merck), MgO (Schéring) et l'hydroxyde $\gamma\ Al(OH)_3$ (Merck) en fonction du pH.

On introduit successivement dans des godets en polyéthylène 0,5 g de substance solide, puis 25 ml de solution de silice. On ajuste ensuite le pH à l'aide d'acide chlorhydrique ou de soude décinormale. Au bout de 2 jours d'agitation, on centrifuge le solide et dose la silice en solution.

Sur la figure II_1, nous représentons les courbes d'adsorption. La silice est très faiblement adsorbée par l'hydroxyde $\gamma\ Al(OH)_3$ entre pH 4 et 11 (courbe I). Par contre, les oxydes $\gamma\ Al_2O_3$ et MgO retiennent fortement la silice dans un large domaine de pH (courbes II et III).

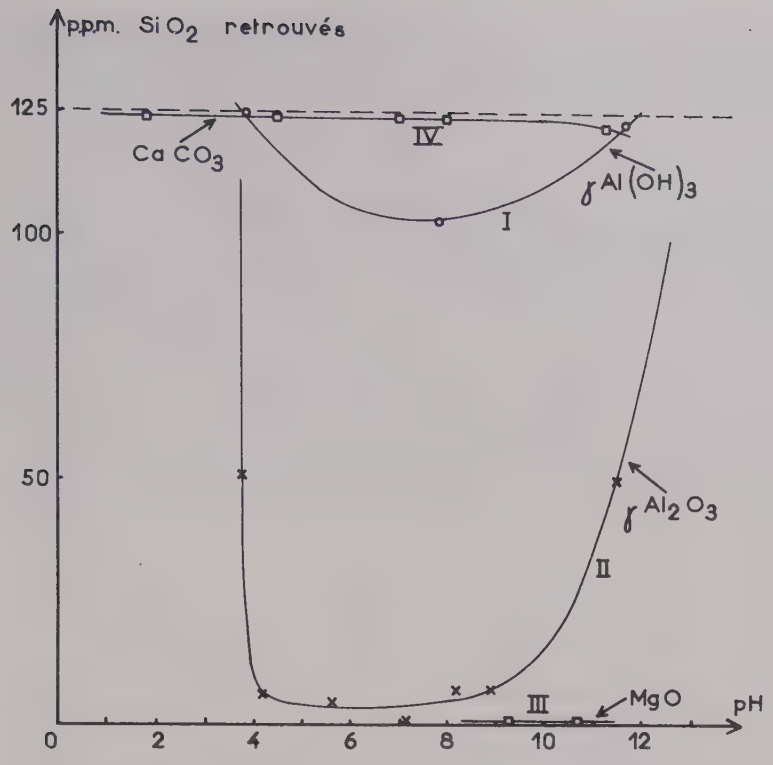


FIG. II_1. — Adsorption de SiO_2 par les corps solides.

Dans d'autres essais, on a laissé au contact à divers pH une certaine quantité de ces substances avec une solution saturée en silice monomoléculaire. Périodiquement, on prélevait le corps solide, le sèchait et l'examinait aux rayons X. Même au bout de 3 mois de contact, la structure n'avait pas changé. Les diagrammes des rayons X étaient toujours identiques à ceux des substances primitives sauf en ce qui concerne la présence d'un halo supplémentaire que nous attribuons à la silice adsorbée.

b) ***Autres composés.***

Nous avons repris les expériences précédentes en utilisant des sels de calcium insolubles ($CaCO_3$ et CaC_2O_4).

La courbe IV de la figure II_1 montre la teneur en silice d'une solution saturée (125 µg de SiO_2/ml) en présence de $CaCO_3$ solide de Schéring-Kahlbaum (25 mg $CaCO_3$/ml). Après deux jours de contact on dose la silice restant en solution après centrifugation.

On constate que la concentration n'a pas varié dans tout le domaine de pH.

En présence d'oxalate de calcium et à pH 6,75, on enregistre un résultat analogue.

2. Sels solubles.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons remplacé les substances cristallisées par des sels solubles ($MgCl_2$ et $Al_2(SO_4)_3$).

On place 0,62 g de $MgCl_2$, 6 H_2O ou 1 g de $Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O dans différents godets en plastique contenant 25 ml de solution saturée en silice monomoléculaire. On ajuste chaque godet à un pH différent par addition de quelques millilitres d'HCl ou NaOH 0,1 N. Au bout de 24 heures d'agitation, on centrifuge les précipités et dose la silice en solution.

Sur la figure II_2, nous représentons la concentration de la silice en présence des ions Mg^{2+} et Al^{3+} en fonction du pH. On observe dans chaque cas, une nette diminution de la teneur en silice. Elle a lieu dans le cas de l'aluminium pour la valeur du pH correspondant à la précipitation de l'hydroxyde.

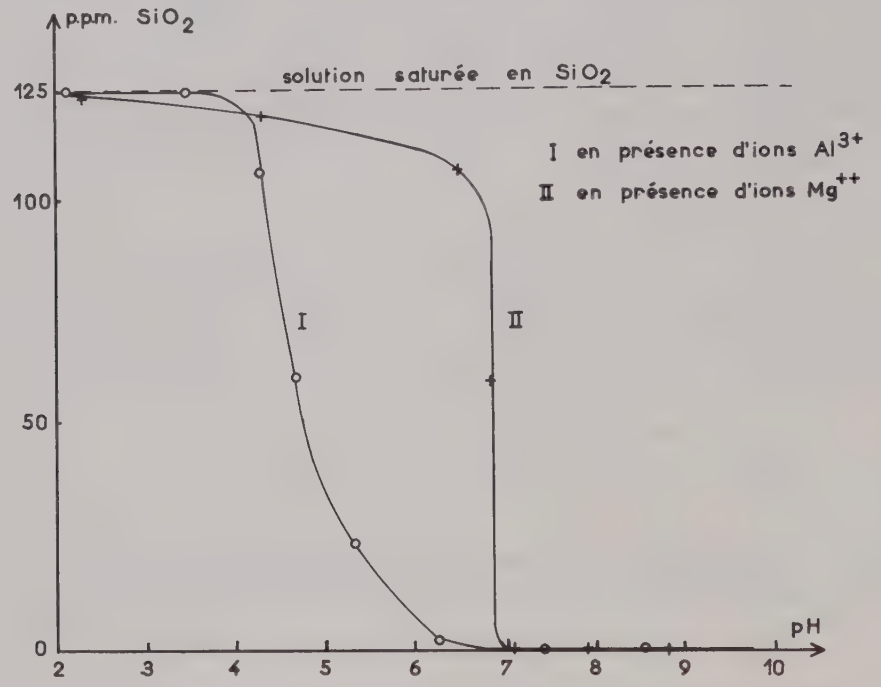


FIG. II_2. — Variation de la teneur en SiO_2 en présence d'ions Mg^{2+} et Al^{3+} en fonction du pH.

Pour la concentration employée pour le magnésium (0,262 M en Mg^{2+}), la précipitation de $Mg(OH)_2$ devrait avoir lieu à pH = 8,84 (valeur calculée). En fait, la silice s'insolubilise à pH = 7 (figure II_2, courbe II). Il semble qu'il se forme à la place de l'hydroxyde $Mg(OH)_2$ un sel basique de magnésium contenant la silice à l'état combiné.

L'examen cristallographique par diffraction des rayons X permet, en effet, de déceler dans le « coprécipité » silice-magnésie une certaine organisation cristalline. Par contre, lorsqu'on opère en présence d'ions Al^{3+}, un gel amorphe silice-alumine prend naissance.

B. — ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION D'UN GEL

Le comportement du magnésium est tout à fait différent de celui de l'aluminium. Par simple coprécipitation de la silice et de $Mg(OH)_2$, on obtient immédiatement des silicates cristallisés (chapitre II, paragraphe A).

Par conséquent, nous nous sommes limités à l'étude de l'évolution du gel mixte silice-alumine.

1. A température ordinaire.

D'après certains auteurs (GASTUCHE et FRIPIAT, 1961), l'évolution d'un gel amorphe silice-alumine conduirait à la formation de silicates et notamment d'argiles. Notre deuxième travail consistait à vérifier le bien-fondé de cette idée.

Existe-t-il dans un coprécipité silice-hydroxyde une amorce de structure cristalline ? Pour répondre à cette question, une série de coprécipités de rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 variable furent abandonnés à eux-mêmes en présence de solutions à divers pH pendant quelques mois.

Préparation des gels mixtes silice-alumine.

On prépare deux solutions molaires, l'une de silicate de sodium (Na_2SiO_3, 5 H_2O) et l'autre d'aluminate de sodium. En mélangeant ces deux solutions, on obtient des solutions mixtes dont le rapport SiO_2/Al_2O_3 varie entre 0,5 et 5. Par addition d'acide chlorhydrique concentré, on précipite les gels mixtes. On les lave plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorures et on les disperse dans de l'eau distillée (2 g de gel dans 100 ml d'eau). On ajuste ensuite le pH des suspensions ainsi obtenues entre 6 et 8 à l'aide de quelques millilitres d'acide chlorhydrique ou de soude décinormale.

Après un repos de quelques mois au contact de la solution, chaque coprécipité est centrifugé, lavé et sèché. On enregistre les diagrammes de diffraction des rayons X.

Quel que soit le rapport SiO_2/Al_2O_3, aucune structure d'argile n'a pu être décelée. Tous les produits sont amorphes. Lorsqu'ils sont séchés à une température supérieure à 50 °C, on observe l'apparition des raies de diffraction de la pseudo-boehmite et de la boehmite. Nous rejoignons ici les conclusions de Hénin et de ses collaborateurs (1954).

Tableau II_1

Température de séchage	Rayons X
ambiante	amorphe
	amorphe
50 °C	+ pseudo-boehmite
110 °C	pseudo-boehmite
200 °C	boehmite

2. Sous pression de vapeur d'eau à 250 °C.

La synthèse d'argiles à partir de gels mixtes silice-alumine ne présente aucune difficulté lorsqu'on opère entre 200° et 400 °C et sous pression de vapeur d'eau (Noll, 1930, 1932, 1935, 1936; Roy et Osborn, 1951; Ewell et Insley, 1935).

Il nous a semblé intéressant de reprendre une partie du travail de Noll afin de mettre en évidence l'influence de certains facteurs présidant à la synthèse des argiles, surtout de la kaolinite. Si nous admettons qu'il n'existe qu'une différence de vitesse de réaction entre les conditions de travail de Noll (200°-400 °C) et la température ordinaire, les conclusions valables aux environs de 250 °C le seront encore à basse température. C'est ainsi que nous avons essayé de mettre en évidence l'influence de la présence des sels sur la transformation : gel - kaolinite.

Influence des sels et oxydes sur la transformation : gel mixte (silice-alumine) en argiles.

Dans des tubes en cuivre logés dans un autoclave, nous avons introduit respectivement :

— 4 g de gel silice-alumine (rapport molaire $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2$

— des quantités variables (0-400 mg) d'oxydes ou de sels

— 5 ml d'eau distillée.

La température de l'autoclave est maintenue à 250 °C ± 5 °C pendant 3 jours. Au bout de ce temps, les produits sont recueillis, lavés et séchés. On procède ensuite aux analyses suivantes :

a) Diffraction des rayons X

b) Analyse thermique différentielle

c) Micrographie électronique.

TABLEAU II_2

Substances ajoutées	Quantité ajoutée par 4 g de gel	Diffraction des rayons X
essai à blanc		Kaolinite pure
MgO	100 mg	Bayérite + Boehmite
	200 mg	Bayérite + Boehmite
	400 mg	Bayérite + Boehmite
NaF	50 mg	Kaolinite
	100 mg	Fire-Clay
	200 mg	Fire-Clay + Montmorillonite
	400 mg	Montmorillonite + ε Fire-Clay
KOH	100 mg	Bayérite + ε Kaolinite
	200 mg	Bayérite + Boehmite
	400 mg	Bayérite + Boehmite
Na_2WO_4	100 mg	Kaolinite (halloysite ?)
	200 mg	Kaolinite
	400 mg	Kaolinite + Montmorillonite + ε Bayérite

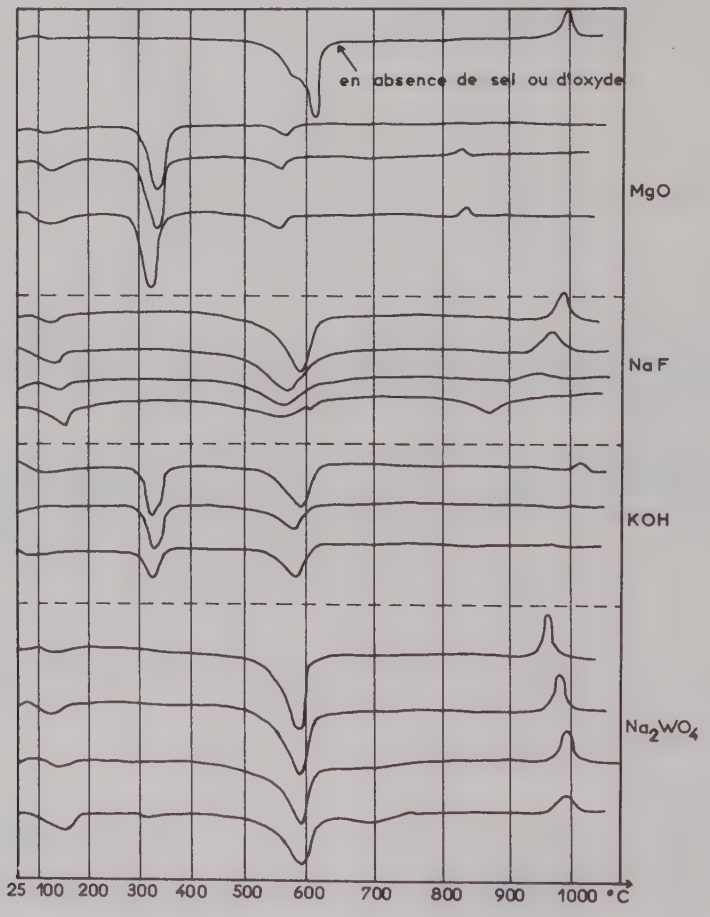
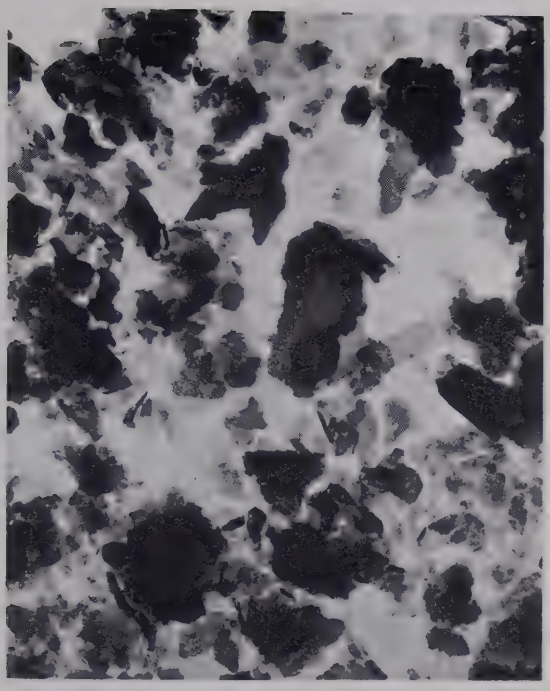
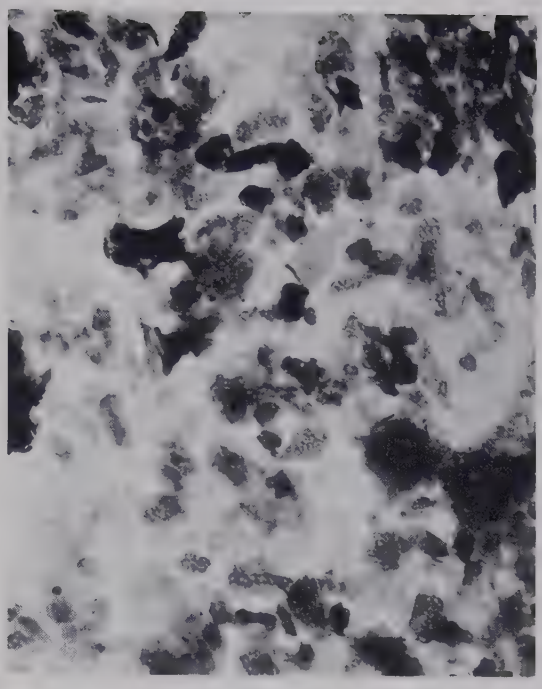


FIG. II_3. — Courbes d'analyse thermique différentielle.

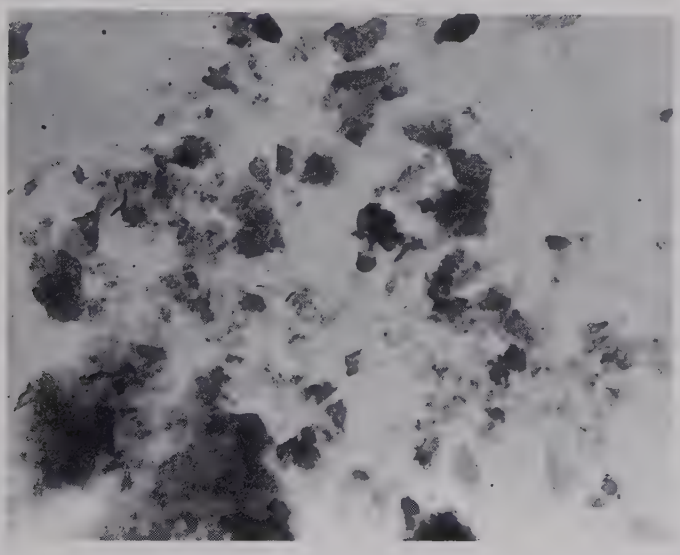


n° 1



n° 2

G x 30000



n° 3

FIG. II$_4$.

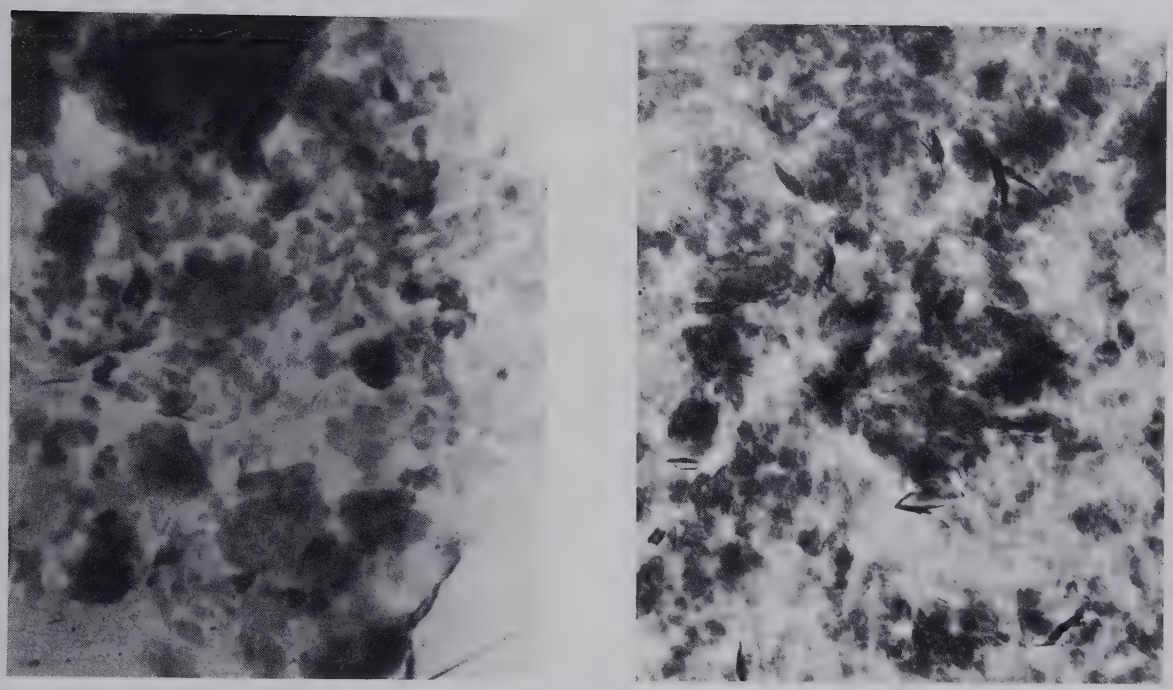


FIG. II_4 : Influence de la quantité de fluorure de sodium sur la cristallisation du gel silice-alumine en kaolinite

En absence de toute addition de substance étrangère, une kaolinite bien cristallisée se forme.

Dans le tableau II_2, nous résumons l'ensemble de ces essais.

Les résultats de la diffraction des rayons X figurent dans la dernière colonne.

Sur la figure II_3, nous représentons les courbes d'analyse thermique différentielle. On constate que les oxydes et les sels sont des inhibiteurs de la formation de la kaolinite. MgO et KOH favorisent la formation des hydroxydes d'aluminium, tandis que la montmorillonite prend naissance en présence de sels (NaF et Na_2WO_4).

Les micrographies électroniques de la figure II_4 montrent l'influence de la quantité de fluorure de sodium sur la cristallisation du produit.

On assiste à l'évolution suivante :

n° 1 : Kaolinite bien formée (sans addition)
n° 5 : Montmorillonite (aspect de papiers froissés)
n° 2, n° 3, n° 4 : Stades intermédiaires de l'évolution (mélanges des différents cristaux).

L'étude par diffraction des rayons X et par analyse thermique nous montre, par conséquent, la difficulté d'obtenir à 250 °C, la kaolinite à partir d'un gel en présence « d'impuretés » (oxydes ou sels). Le même raisonnement s'applique pour la température ordinaire. *La kaolinite ne se forme que dans les milieux très peu chargés en sels.* Une forte concentration en sels augmente l'*alcalinité du milieu et favorise la formation de la montmorillonite.*

Ce fait est d'ailleurs bien connu des géologues (Millot, 1949).

C. — CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

On peut résumer les différents points de cette étude de la manière suivante :

1. Certaines substances cristallisées, en particulier les oxydes et les hydroxydes de magnésium et d'aluminium peuvent adsorber la silice soluble. Mais aucune évolution de ces produits en silicates cristallisés n'a pu être observée dans un temps limité (quelques mois).

2. Les sels de calcium sont sans effet sur la solubilité de la silice.

3. La silice soluble coprécipite avec les hydroxydes d'aluminium et de magnésium.

Dans le précipité, silice-hydroxyde de magnésium, on peut déceler immédiatement une amorce de structure d'argile.

Par contre, les coprécipités, silice-hydroxyde d'aluminium, sont amorphes, même après un repos de plusieurs mois au sein de leurs solutions-mères.

4. Soumis à des conditions hydrothermales, un gel mixte silice-alumine évolue rapidement en kaolin en absence de toute impureté. Il n'est pas exclu que ce kaolin se forme à partir d'une solution nourrie par le gel.

Ces résultats amènent les réflexions suivantes :

a) Le magnésium réagit à certains pH avec la silice pour former des silicates. Vu la rapidité de cette réaction, on ne peut s'empêcher de penser à une réaction entre les particules en solution.

b) Al^{3+} dans les mêmes conditions ne donne que des gels. Cet échec est peut-être dû à l'emploi d'une forme de l'aluminium incompatible avec la formation d'une structure d'argile.

Dans les paragraphes suivants, nous aborderons une étude systématique de l'action de différentes formes ioniques de magnésium et d'aluminium sur les solutions de silice monomoléculaire.

II. — ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DE L'ACTION DE DIVERS IONS SUR LA SILICE MONOMOLÉCULAIRE

Les composés du magnésium et de l'aluminium sont tous capables de fixer la silice d'une solution saturée.

Mais seuls les ions Mg++, en milieu légèrement alcalin, se combinent à $Si(OH)_4$ pour former des composés cristallins évoquant les argiles.

Une étude systématique des réactions entre divers ions (Mg++, certains ions d'Al) et une solution $Si(OH)_4$ s'imposait.

A. — ÉTUDE DE L'INTERACTION : ION Mg^{2+} — SOLUTION DE SILICE $Si(OH)_4$ SYNTHÈSE D'ARGILES MAGNÉSIENNES

Lors de la réaction de Mg^{2+} avec $Si(OH)_4$ en solution, nous rencontrons diverses variables : la température, le rapport SiO_2/MgO en solution, le pH et le temps de contact. La concentration en silice des solutions d'origine est constante. En effet, nous nous sommes limités à l'étude des solutions saturées en silice monomère.

Dans une première étude, pour des rapports SiO_2/MgO fixés arbitrairement, nous avons établi en fonction du pH les variations de la teneur en Mg^{2+} et $Si(OH)_4$; la température étant celle du milieu ambiant.

Dans une deuxième étude, nous avons travaillé sur des quantités beaucoup plus importantes. De même, le temps de contact, précipité-solution, a été sensiblement augmenté. Mais seules certaines valeurs particulières du pH ont été étudiées.

I. Première série d'expériences.

Variation de la teneur en silice et Mg^{2+} en fonction du pH.

Nous avons tracé les courbes de précipitation de la silice et du magnésium en fonction du pH pour un temps de contact très court (1 jour) et pour deux rapports SiO_2/MgO en solution.

Mode opératoire : Dans des godets à centrifuger en polyéthylène, on introduit successivement 25 ml de solution de silice saturée (147 µg SiO_2/ml), puis x ml d'une solution $MgCl_2$ (2,03 mg Mg^{2+}/ml).

Exemple : Pour avoir le rapport molaire $SiO_2/MgO = 0{,}702$, on prend $x = 1$ ml.

Le contenu de chaque godet est ajusté à un pH différent à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou de soude décinormale. Après une nuit d'agitation, on centrifuge les précipités éventuels, les lave et les sèche. Dans la solution centrifugée, on dose la silice et le magnésium restants (*). Tous les précipités sont ensuite examinés par diffraction des rayons X.

a) *Rapport molaire $SiO_2/MgO = 0{,}702$.*

La figure II_5 représente en fonction du pH les variations des teneurs en SiO_2 et Mg^{2+}.

On constate que la précipitation de $Mg(OH)_2$ est légèrement influencée par la présence de silice. Elle a lieu à pH = 9,0 au lieu de 9,79 (valeur calculée à partir du produit de solubilité : $1{,}2 \cdot 10^{-11}$).

La solubilité de la silice diminue uniquement entre pH 10 et 12,5. Pour de telles valeurs de pH, $Si(OH)_4$ est entièrement transformé en anion silicique (chapitre I) et il faut admettre l'existence d'une réaction ionique entre Mg^{2+}, SiO_3^{2-} et OH^-.

L'examen cristallographique du produit précipité à pH 11,3 présente toutes les bandes de diffraction d'un réseau bidimensionnel de phyllites T.O.T. trioctaédriques ainsi qu'une raie à 9 Å

(*) Remarque : Méthodes de dosage et analyse = cf. Annexe.

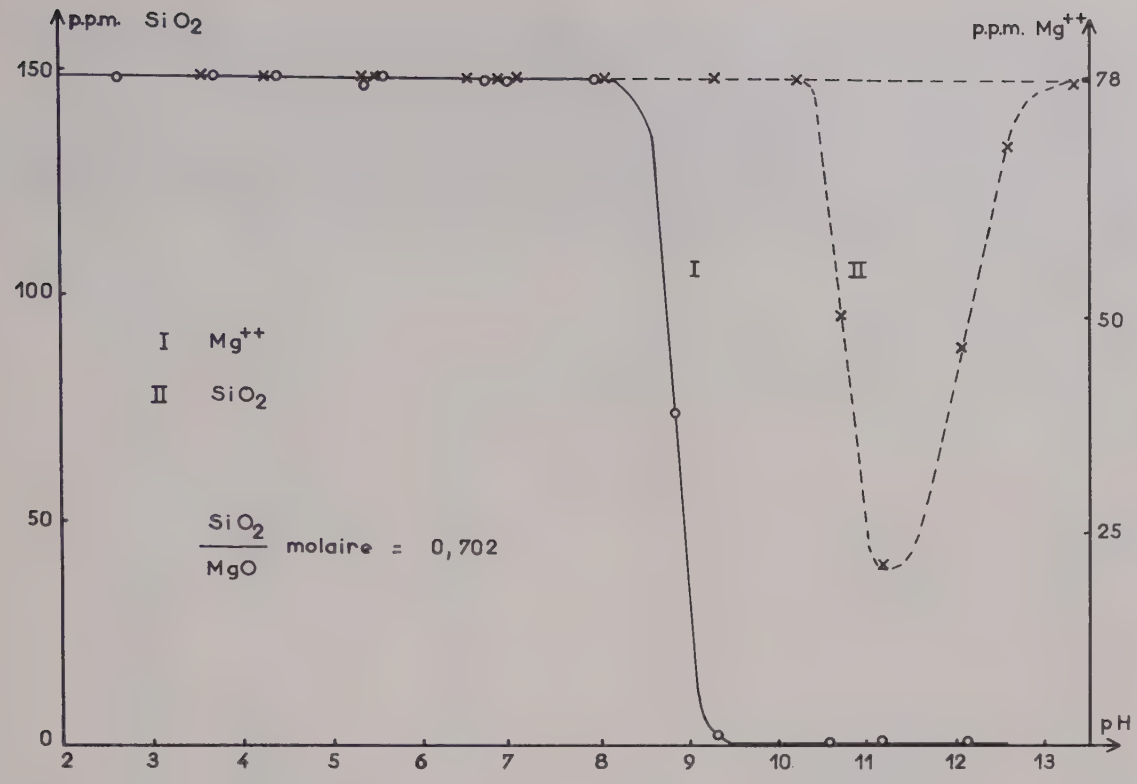


FIG. II_5. — Teneur en SiO_2 monomère et en Mg^2 d'une solution de $MgCl_2$ saturée en silice en fonction du pH $\left(\frac{SiO_2}{MgO} \text{ molaire} = 0{,}702 \right)$.

TABLEAU II_3

Produit synthétique			Montmorillonite trioctaédrique du sol		
d(kX)		I	d(kX)	I	Indices
9 ± 1	large	10			
4,55 3,25	bande large intense	8	4,49 3,03	tf f	11,02
2,66 2,44	bande	9	2,64	m large	13,02
			2,29	tf	22,04
			1,73 1,67	tf	31,15,24
1,57 1,53	bande	8	1,53 1,48	m f	33,06
1,35 1,30	bande	5	1,32	f	26,40
1,00	large	4			
0,89	large	3			

La phyllite est du type montmorillonitoïde magnésien. Dans le tableau II_3, nous comparons les bandes de diffraction aux raies d'une montmorillonite trioctaédrique de sol (Brindley, 1951).

b) *Rapport molaire $SiO_2/MgO = 1{,}432$.*

Sur la figure II_6, nous représentons les variations des teneurs en silice et en Mg^{2+} en fonction du pH en utilisant un rapport SiO_2/MgO pratiquement double au précédent (1,432 au lieu de 0,702). Dans ce cas, $Mg(OH)_2$ précipite à un pH légèrement plus alcalin (9,25), ce qui n'est pas toujours en accord avec le calcul (pH = 9,88) (produit de solubilité); la silice accompagne $Mg(OH)_2$ dans sa précipitation dès pH = 9,25.

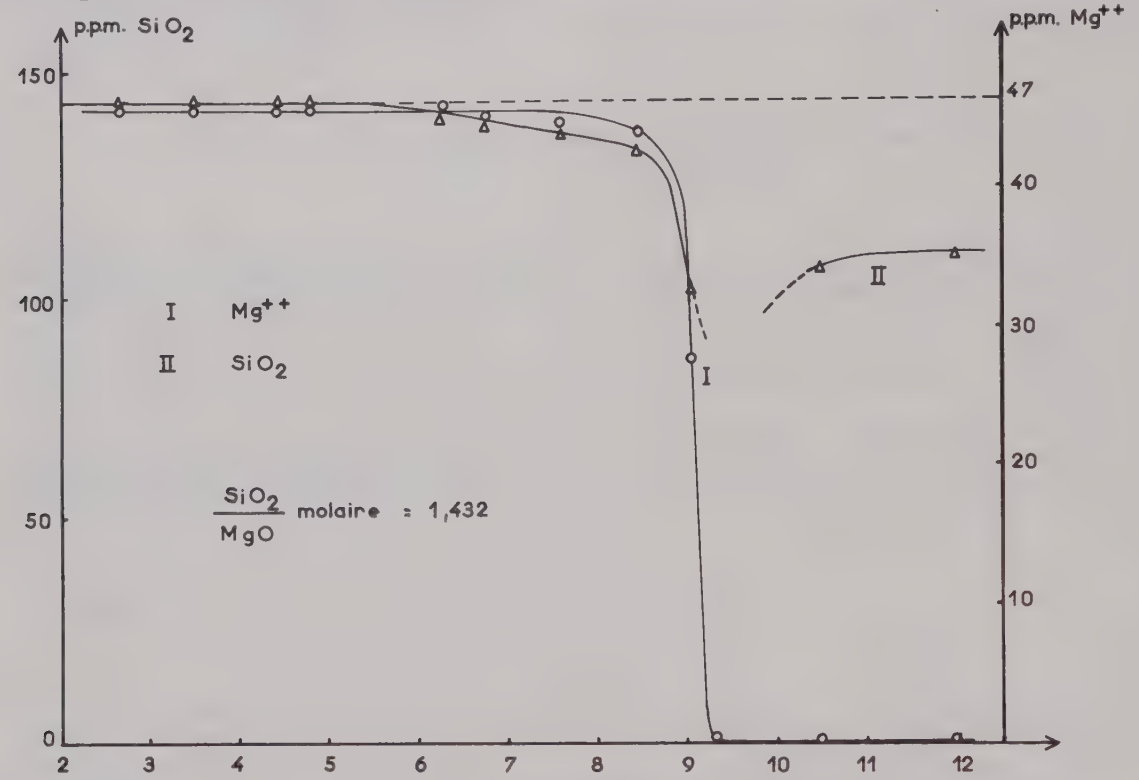


Fig. II_6. — Teneur en SiO_2 monomère et en Mg^{2+} d'une solution de $MgCl_2$ saturée en silice en fonction du pH

$$\frac{SiO_2}{MgO} \text{ molaire} = 1{,}432.$$

Comme dans le cas précédent, il se forme une phyllite. Le produit obtenu à pH 12, présente un diagramme de diffraction des rayons X ne contenant que des raies fines, comparables à celles du talc (Brindley, 1951) (tableau II_4).

On note l'obtention d'un produit mieux cristallisé en diminuant la quantité de magnésium en contact avec la silice.

II. Deuxième série d'expériences. — Synthèse de sépiolite.

Cette nouvelle étude englobe quatre séries d'essais. Pour chacune d'elles le rapport SiO_2/MgO en solution est constant. Le temps de contact, solution-précipité, a été fixé à 3 semaines. Chaque essai dans une série a été placé à un pH différent.

D'autre part, les quantités de solution mises en présence ont été sensiblement augmentées afin de recueillir davantage de produit.

TABLEAU II_4

Produit synthétique		Talc (BRINDLEY (1951), p. 311)	
d(kX)	I	d(kX)	I
9,81	4	9,4	8
4,90	4	4,69	4
4,02	1		
3,82	1	3,88	1 *b*
3,50	0,5	3,37	3
3,21	5		
3,06	10	3,11	10
2,78	4		
2,65	10	2,70	1
2,59	1	2,59	2
2,51	3		
2,43	6	2,47	5
		2,32	1
2,25	5	2,20	3
2,16	0,5		
2,03	6	2,09	2
2,00	1		
1,96	1	1,92	0,5
1,88	1	1,86	3
1,77	2		
1,74	2	1,725	2
1,66	2	1,67	4
		1,65	1-2
1,60	2	1,63	1 *b*
1,56	0,5	1,55	3
1,52	0,5	1,52	4
1,40	0,2	1,405	2

a) ***Mode opératoire.***

A des volumes identiques (250 ml) de solution saturée en $Si(OH)_4$ monomère, on ajoute des volumes variables d'une solution plus concentrée de $MgCl_2$ (0,1 M). Le pH est ajusté à l'aide de NaOH 0,1 N et la solution abandonnée à elle-même pendant 3 semaines dans un bécher en Pyrex. On recueille le précipité éventuel par centrifugation, le lave et le sèche à 70 ± 5 °C pendant 2 heures. On mesure le pH de la solution centrifugée; on enregistre toujours une diminution qui peut atteindre deux unités de pH. Seules les solutions de pH final supérieur à 7,80 abandonnent un précipité.

Dans la solution centrifugée, on dose ensuite la silice et le magnésium restants.

Dans le tableau II_5, nous résumons l'ensemble des essais.

Tableau II_5

SiO_2/MgO molaire en solution	pH initial	pH final	Observations
0,700	7,15	6,80	
0,700	8,00	7,00	
0,700	9,08	7,50	
0,700	10,00	8,02	précipité n° 1
0,700	11,20	8,73	précipité n° 2
1,02	7,20	6,89	
1,02	8,22	7,15	
1,02	9,18	7,63	
1,02	10,13	8,03	précipité n° 3
1,02	11,20	8,70	précipité n° 4
1,25	8,05	6,58	
1,25	9,06	7,30	
1,25	10,20	7,83	précipité n° 5
1,25	11,18	8,43	précipité n° 6
1,67	9,03	6,92	
1,67	10,22	7,80	précipité n° 7
1,67	11,07	8,40	précipité n° 8

Tableau II_6

Sépiolite d'Eski-Chéhir				Produit synthétique n° 2		
d(Å)		Observations	I	d(Å)	Observations	I
13,06 10,06		bande large intense	très forte	12,3		60
				7,6		5
				4,9	large	6
4,64 4,08	4,30	bande large avec raie fine à 4,30	forte	4,5 4,3	non résolue	20
3,92 3,12	3,37	bande large avec raie fine à 3,37	forte	3,746	large	20
				3,49		5
				3,34 2,98	large non résolue	20
2,69 2,49		bande large	m. forte	2,67 2,49	large non résolue	40
				2,43 2,36	non résolue	10
2,14		fine	très faible	2,24	large	20
2,05		fine	moyenne	2,08	large	6

b) ***Examen des produits.***

Diffraction des rayons X.

Nous avons enregistré les diagrammes de diffraction des rayons X de tous les produits. Ils sont similaires. On y décèle des bandes de diffraction analogues à celles d'un réseau bidimensionnel de feuillets tétraèdre-octaèdre-tétraèdre magnésiens. Mais des raies fines s'y superposent; elles sont les plus nettes dans le cas du précipité n° 2 (tableau II_5) obtenu pour le rapport molaire SiO_2/MgO le plus faible (0,70) et le pH le plus élevé (8,73).

Ce diagramme peut être comparé à celui d'une sépiolite peu organisée; par exemple : Eski Chéhir (Brown, 1961). Mais cet examen ne permettrait pas à lui seul d'affirmer la formation de sépiolite (tableau II_6).

Analyse thermique différentielle.

Les courbes d'analyse thermique différentielle des produits synthétiques sont également très voisines les unes des autres. La figure II_7 reproduit ces courbes et celle d'une sépiolite naturelle d'Ampandrandava. La similitude est frappante. On observe le meilleur accord pour les produits précipités à pH élevé.

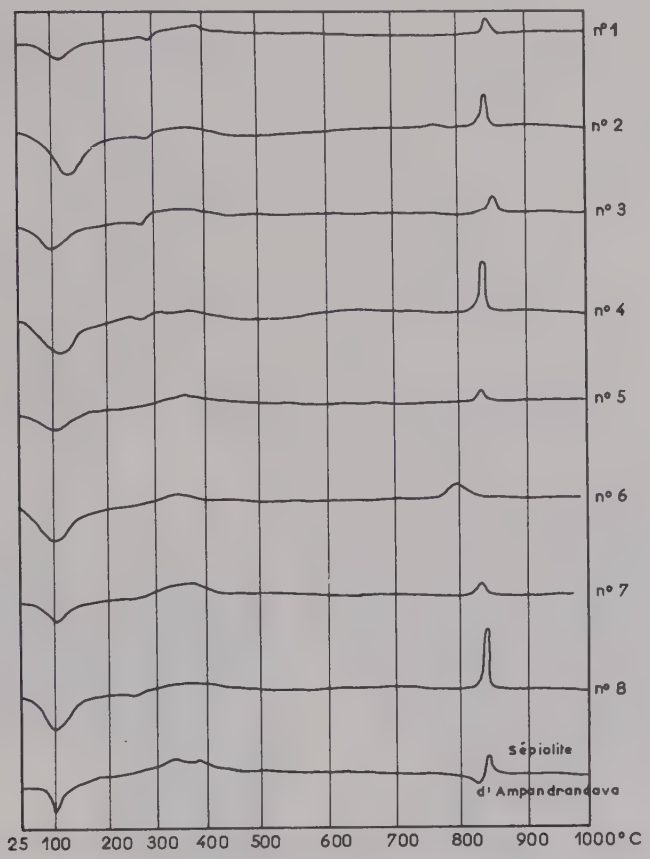


Fig. II_7. — Courbes d'analyse thermique différentielle.

Analyse chimique.

En s'inspirant des méthodes de dosages préconisées par Riley (1958), nous avons déterminé la composition chimique du produit n° 2 le mieux cristallisé. Elle figure dans le tableau II_7 en face de celle d'une sépiolite de référence (Caillère, 1933). Le produit synthétique est plus hydraté et son rapport SiO_2/MgO est plus faible.

TABLEAU II_7

Produit synthétique n° 2		Sépiolite d'Ampandrandava	
SiO_2	42,6 %	SiO_2	52,56 %
MgO	20,0 %	MgO	21,30 %
H_2O	36,9 %	H_2O	21,27 %
Na_2O	traces	Fe_2O_3	2,99 %
	99,5 %		

Spectroscopie infra-rouge.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption infra-rouge du précipité n° 2 et de la sépiolite de référence. Les substances finement broyées sont dispersées dans de l'huile « Nujol » dont le spectre d'adsorption est très simple. La pâte ainsi obtenue est étendue sur une pastille de NaCl placée dans le faisceau incident du spectrophotomètre infra-rouge Perkin-Elmer 21.

Les spectres obtenus (figure II_8) pour les deux substances sont comparables. Toutes les bandes d'adsorption de la sépiolite de référence sont présentes dans le spectre du produit synthétique, seule leur intensité varie.

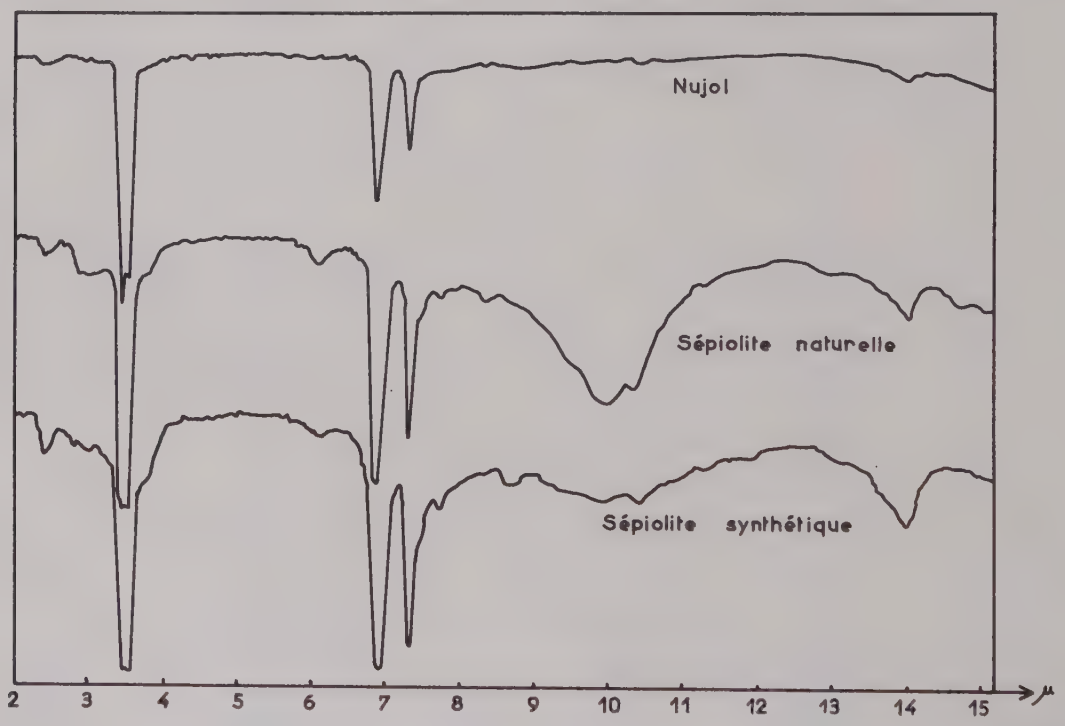


FIG. II_8. — Comparaison des spectres d'absorption infra-rouge des sépiolites naturelle et synthétique.

Micrographie et diffraction électronique.

Ce n'est qu'en examinant le précipité n° 2 au microscope électronique qu'on obtient une preuve suffisante de la présence de sépiolite dans le précipité. Il contient deux phases, l'une informe, l'autre fibreuse. Les fibres atteignent une longueur de quelques microns et sont associées

FIG. II_9. — Micrographie électronique des fibres de sépiolite synthétique.

FIG. II_{10}. — Microdiffraction électronique des fibres de sépiolite synthétique.

en paquets comme dans le cas des sépiolites naturelles (figure II_9, Planche II). En fait il s'agit bien plus d'un faciès de lattes que de fibres arrondies.

En microdiffraction (100 KV), on observe des clichés de fibres (figure II_{10}, Planche II). La distance des strates permet de calculer le paramètre selon l'axe des fibres. Il est égal à 5,3 Å et identique à celui de la sépiolite naturelle (Brown, 1961).

Pour ce calcul, il a fallu étalonner le microscope électronique. Nous avons effectué sous les mêmes conditions opératoires que précédemment, une microdiffraction d'étain β. En mesurant le diamètre du 7e anneau [plan (301)] correspondant à $d = 1{,}659$ Å, on obtient la valeur de la constante K de l'appareil figurant dans la relation $d_{pqr} \times \frac{l}{2} = K$, où $l/2$ est le rayon des anneaux Debye-Scherrer.

Nous avons également vérifié l'équidistance des plans (301) de l'étain β au moyen d'un cliché de diffraction de rayons X.

III. Troisième série. — Etude en fonction du pH.

Dans une dernière série d'expériences, identiques aux précédentes, nous avons maintenu le pH des solutions dans un domaine plus alcalin par addition périodique de soude décinormale. Le rapport SiO_2/MgO molaire a été fixé à 0,70 et le temps de contact à 3 semaines (tableau II_8).

Tableau II_8

SiO_2/MgO molaire en solution	pH	Observations	SiO_2/MgO molaire dans le précipité
0,700	8,25		
0,700	8,60	précipité n° 9	3,47
0,700	8,83	précipité n° 10	1,09
0,700	9,51	précipité n° 11	0,782
0,700	10,30	précipité n° 12	0,643
0,700	11,12	précipité n° 13	0,440
0,700	11,51	précipité n° 14	0,118

Dans la dernière colonne du tableau, nous avons fait figurer le rapport molaire SiO_2/MgO du précipité. Ce rapport a été calculé à l'aide des valeurs obtenues par dosage de la silice et du magnésium dans la solution centrifugée. Ce calcul n'est valable qu'en évitant l'évaporation des solutions lors des 3 semaines de repos.

C'est pourquoi, nous avons recouvert les béchers par du papier cellophane. Néanmoins, ces rapports SiO_2/MgO ne sont qu'approximatifs. En effet, une autre cause d'erreur peut intervenir : l'attaque des parois du bécher.

Toutefois les valeurs SiO_2/MgO montrent que la teneur en silice croît régulièrement dans les précipités lorsque le pH diminue.

L'examen cristallographique des produits par diffraction des rayons X révèle toujours la présence d'un réseau croisé du type phyllite tétraèdre-octaèdre-tétraèdre. A pH 8,83 (précipité n° 10), on observe également les raies fines supplémentaires de la structure de la sépiolite. Mais pour des pH plus alcalins, on assiste à leur disparition. Dans un domaine de pH supérieur à 9, il n'est plus possible de déterminer le type de phyllite du précipité par simple diffraction des rayons X.

Les courbes d'analyse thermique différentielle de ces produits sont représentées sur la figure II_{11}. Le précipité n° 10 donne naissance à une courbe de sépiolite. Au fur et à mesure que le pH croît (en allant vers le précipité n° 14), on constate la disparition de cette sépiolite. Seuls subsistent de légers effets endothermiques entre 500 et 600 degrés.

FIG. II_{11}. — Courbes d'analyse thermique différentielle. Influence de la valeur du pH.

Évolution du précipité silico-magnésien en fonction du pH.

La figure II_{12} représente la variation du rapport SiO_2/MgO du précipité en fonction du pH.

Nous avons utilisé les valeurs indiquées dans le tableau II_8. Pour cette série d'expériences, rapport SiO_2/MgO en solution fixé à 0,70, on constate une rapide décroissance de la teneur en silice du précipité lorsque le pH s'accroît. Cette décroissance est la plus forte aux environs du pH 8,60-8,70. Elle peut s'expliquer par la formation d'anions siliciques en milieu alcalin.

A titre d'indication y figurent aussi les rapports molaires théoriques d'argiles ou de silicates magnésiens connus.

— serpentine : $\frac{SiO_2}{MgO} = 0{,}675$;

— montmorillonitoïde : $\frac{SiO_2}{MgO} = 1{,}33$;

— sépiolite : $\frac{SiO_2}{MgO} = 1{,}50$.

Effectivement, il nous a été possible d'identifier le produit précipité à pH = 8,73 comme une sépiolite (paragraphe B). On peut donc accorder une certaine valeur indicatrice à cette courbe. Elle montrerait que les produits obtenus au delà de pH 8,80 sont des phyllites. Les plus magnésiennes d'entre elles s'obtiennent pour les pH les plus élevés. Malheureusement, les produits qui ont été obtenus à ces pH ne sont pas suffisamment bien cristallisés pour qu'on puisse les identifier comme tels. Peut-être le temps de contact n'a-t-il pas été suffisant pour permettre au corps de s'organiser ? L'influence des substances étrangères (Na^+) peut également avoir joué un rôle néfaste.

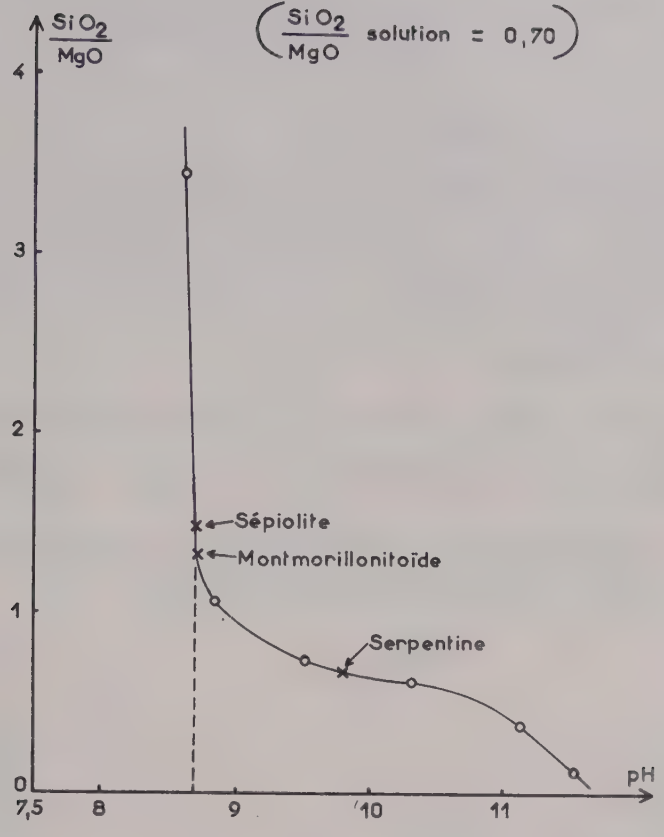


FIG. II_{12}. — Variation du rapport molaire $\frac{SiO_2}{MgO}$ dans le précipité en fonction du pH.

En définitive, il nous a été possible de synthétiser les argiles magnésiennes suivantes :

1. *Temps de contact égal à un jour :*

   a) un montmorillonitoïde magnésien à pH = 11,15 pour un rapport $\frac{SiO_2}{MgO} = 0,70$;

   b) un talc à pH = 12,00 pour un rapport $\frac{SiO_2}{MgO} = 1,43$.

2. *Temps de contact de trois semaines.*

   a) une sépiolite bien cristallisée à pH 8

   $$\left(\text{rapport } \frac{SiO_2}{MgO} = 0,70\right).$$

   b) des phyllites tétraèdre-octaèdre-tétraèdre ou tétraèdre-octaèdre pour des pH > 9

   $$\left(\text{rapport } \frac{SiO_2}{MgO} = 0,70\right).$$

B. — ÉTUDE DE L'INTERACTION DE DIFFÉRENTES FORMES SOLUBLES DE L'ALUMINIUM ET D'UNE SOLUTION DE SILICE $Si(OH)_4$

Synthèse d'argiles alumineuses de la famille du kaolin.

Lors de l'étude préliminaire, une première tentative de coprécipitation de la silice et de l'aluminium avait eu pour résultat l'obtention d'un produit amorphe. Cet échec nous avait fait croire que la synthèse des argiles alumineuses ne serait possible qu'en présence d'une forme particulière de l'aluminium en solution. Encouragés par les résultats enregistrés dans la synthèse des argiles magnésiennes nous avons entrepris une étude analogue avec l'aluminium en utilisant d'abord les ions ordinaires Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$.

1. Emploi des ions Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$

a) *Variation de la teneur en silice et aluminium d'une solution mixte en fonction du pH.*

Nous avons tracé les courbes de précipitation de la silice et de l'aluminium en fonction du pH en utilisant les ions Al^{3+} sous forme de sulfate et $Al(OH)_4^-$ sous forme d'aluminate de sodium.

Mode opératoire : Dans des godets en matière plastique, on introduit successivement 30 ml de solution saturée en silice monomoléculaire (environ 150 µg SiO_2/ml) puis x ml d'une solution d'$Al_2(SO_4)_3$ (1,85 mg Al^{3+}/ml) ou de $NaAlO_2$ (2,88 mg Al^{3+}/ml).

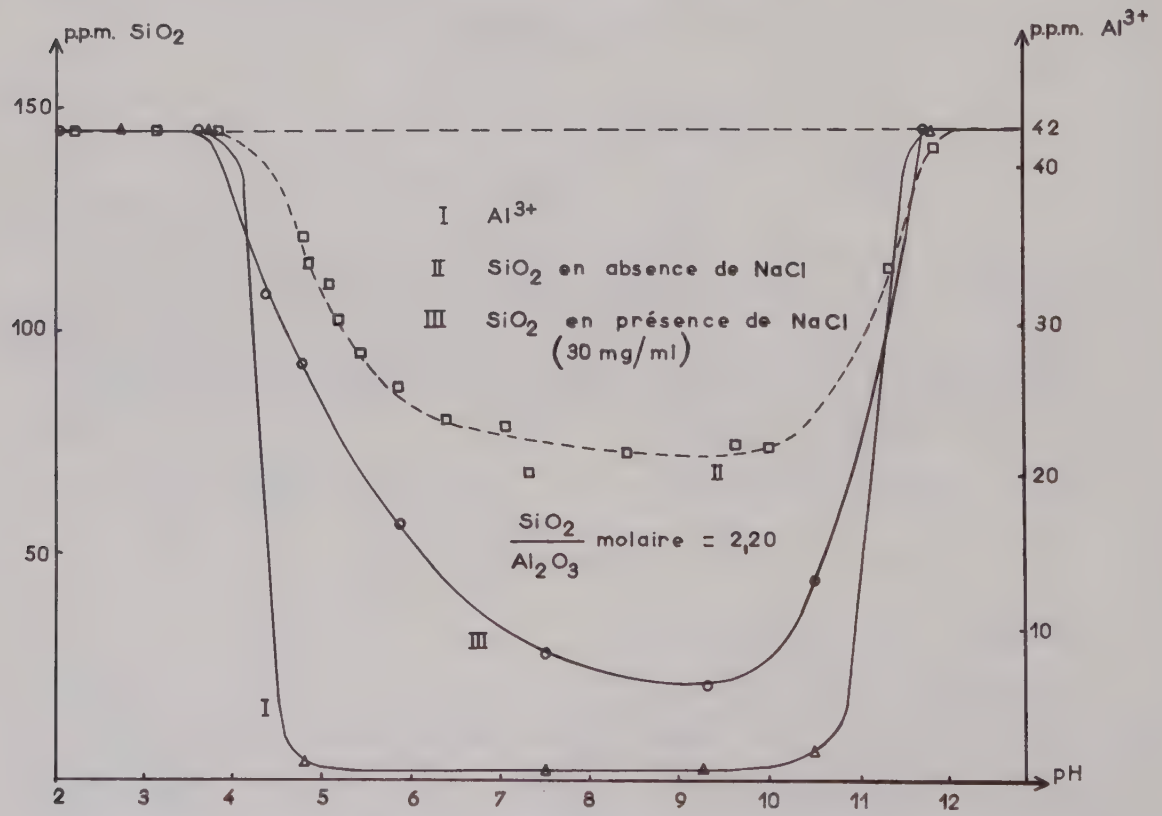


FIG. II_{13}. — Teneur en SiO_2 monomère et en Al^{3+} d'une solution de $Al_2(SO_4)_3$ saturée en silice en fonction du pH.

Nous nous sommes limités à l'étude des solutions ayant un rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 initial voisin de 2, rapport théorique de la kaolinite :

Exemple : en prenant $x = 1$ ml de solution $Al_2(SO_4)_3$, on obtient un rapport égal à 2,20.

Le pH des solutions est ajusté à l'aide d'acide ou de base décinormaux. Après une agitation d'une nuit, les précipités éventuels sont centrifugés, séchés et analysés par diffraction des rayons X. Dans les solutions surnageantes on dose la silice et l'aluminium restants.

Nous représentons sur la figure II_{13}, en fonction du pH, la variation de la teneur en Al (courbe I) et SiO_2 (courbe II) de la solution mixte où l'aluminium a été introduit sous forme de sulfate et dont le rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 initial était égal à 2,20. Pour ajuster le pH, on s'est servi soit de H_2SO_4, soit de NaOH 0,1 N.

On constate la coprécipitation de la silice dans tout le domaine de pH correspondant à la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium.

Dans une deuxième série d'essais, nous avons ajouté une certaine quantité de NaCl (30 mg/ml). La précipitation de l'aluminium n'est pas affectée, mais la quantité de silice dans le coprécipité augmente notablement (courbe III, figure II_{13}).

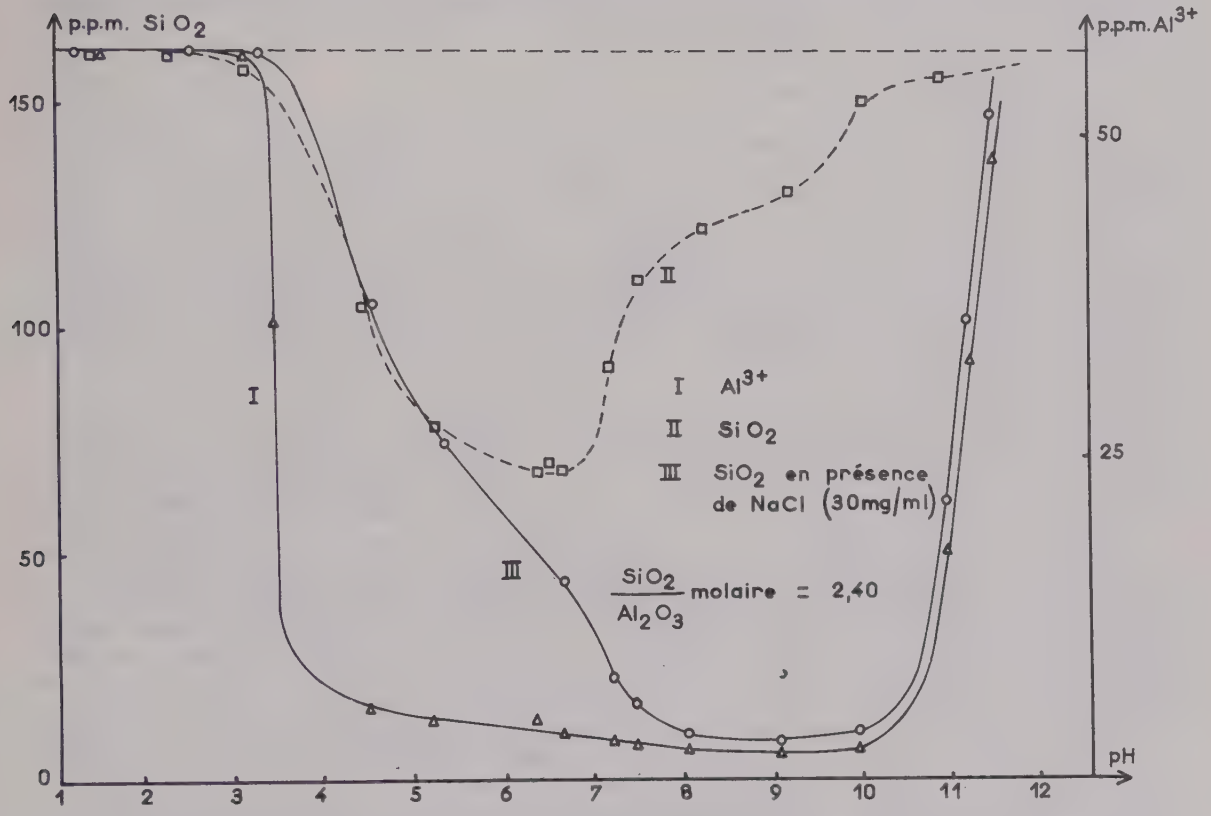


FIG. II_{14}. — Teneur en SiO_2 monomère et en Al^{3+} d'une solution de $NaAlO_2$ saturée en silice en fonction du pH.

La figure II_{14} est relative à des essais analogues, mais nous avons substitué au sulfate d'aluminium, l'aluminate de sodium. Les variations de pH sont obtenues par introduction de HCl. Le rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 en solution est égal à 2,40.

L'intervalle de pH pour lequel il y a précipitation d'hydroxyde d'aluminium est pratiquement le même que précédemment (courbe I, figure II_{13}) sauf du côté acide, où l'on constate un décalage d'une unité de pH. Ce phénomène peut être dû à la nature différente de l'hydroxyde que l'on doit redissoudre.

En absence de NaCl dans la solution, les limites de coprécipitation de la silice ne concordent pas avec celles de l'aluminium. En milieu acide, ce n'est qu'entre pH 7 et 4,5 que la silice s'insolubilise avec l'aluminium. Il en est tout à fait autrement lorsqu'on ajoute NaCl à la solution. SiO_2 coprécipite alors avec l'alumine dès que l'on acidifie la solution d'aluminate. Les deux courbes s'écartent ensuite vers pH 7 et 4; la silice étant plus soluble que l'aluminium.

La seule explication de cette différence de comportement de la silice lors de ces deux expériences est d'admettre qu'elle précipite à l'état colloïdal; en II elle reste en suspension, en I elle est floculée.

b) ***Examen des produits.***

Les résultats obtenus pour les deux catégories de sel d'aluminium sont identiques. Ce sont essentiellement des gels mixtes. Les produits sont amorphes. Lorsqu'ils sont séchés à une température supérieure à 50°C, on observe l'apparition des raies de diffraction des rayons X de la pseudoboehmite et dans un seul cas de la bayérite. Aucune amorce de structure d'argile n'a pu être décelée. On confirme donc les résultats de l'étude préliminaire.

Les quantités de produit recueillies étant trop faibles, aucune analyse chimique n'a pu être effectuée.

2. Emploi de l'ion complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$

En acidifiant des solutions saturées en silice contenant $Al(OH)_4^-$, on ne précipite que des gels amorphes. Le comportement de l'aluminium diffère donc complètement de celui du magnésium.

D'autre part, on sait que lors de la précipitation de l'hydroxyde de magnésium on obtient toujours la brucite où les feuillets — $Mg_6^{VI}(OH)_{12}$ — existent. Mais lorsqu'on précipite l'hydroxyde d'aluminium, soit à partir de solutions acides, soit à partir de solutions alcalines, on n'obtient jamais — $Al_4^{VI}(OH)_{12}$ — sous forme d'hydrargillite, sauf dans des cas particuliers nécessitant une longue évolution (Fricke et Wullhorst, 1932; Biltz et Lehrer, 1928). Tout se passe comme si la coordinence des ions Mg^{2+} et Al^{3+} était différente. Nos conclusions rejoignent celles de Hénin et Caillère (1961).

Or, dans le kaolin et les argiles des autres groupes, l'aluminium est hexacoordonné. La synthèse de telles espèces minérales ne sera donc possible que dans des conditions permettant l'obtention d'une couche octaédrique convenable. On sait par ailleurs que la structure de la couche octaédrique des phyllites s'identifie avec celle de l'hydrargillite — $Al_4^{VI}(OH)_{12}$ —. Or cette espèce minérale, nous l'avons vu, ne peut être obtenue à partir de solutions diluées d'Al^{3+} ou d'$Al(OH)_4^-$.

Afin de favoriser la coordinence six de l'aluminium au moment de sa précipitation, nous l'avons introduit dans les solutions saturées en silice sous forme d'anion complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$. Sous cette forme l'aluminium est hexacoordonné (Knaggs, 1922; Burrows et Walker, 1923).

Les géologues et les pédologues estiment, d'autre part, que la kaolinite se forme en milieu légèrement acide (Millot, 1949). Le deuxième avantage de l'emploi de l'anion complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ est de pouvoir déplacer le domaine de précipitation de l'hydroxyde vers les pH voisins de la neutralité, c'est-à-dire les pH du milieu naturel.

Nous avons effectué des expériences pour illustrer ce fait en traçant les courbes de neutralisation d'une solution de sulfate $Al_2(SO_4)_3$ et de complexe oxalique d'aluminium $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ de même concentration (0,1 M en Al^{3+}) par NaOH 0,1 (figure II_{15}).

— *courbe I* : solution de complexe oxalique.
On constate que l'aluminium est libéré de l'anion complexe sous forme d'hydroxyde entre pH 7 et 8.

— *courbe III* : solution de sulfate d'aluminium.
La précipitation de l'hydroxyde d'aluminium a déjà lieu vers pH 3,5.

En jouant sur le rapport $(C_2O_4)^{2-}/Al^{3+}$ dans la solution, on peut faire varier à volonté le pH de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium entre ces deux limites.

Exemple : La courbe II représente la neutralisation de la même solution de $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ en présence d'ions Ca++ (rapport $Al^{3+}/Ca^{2+} = 1{,}56$). On déplace le pH de précipitation de $Al(OH)_3$ de 7,5 à 4,5. On devient ainsi maître du pH de précipitation de $Al(OH)_3$.

Mais il a fallu d'abord préparer l'oxalate complexe d'aluminium.

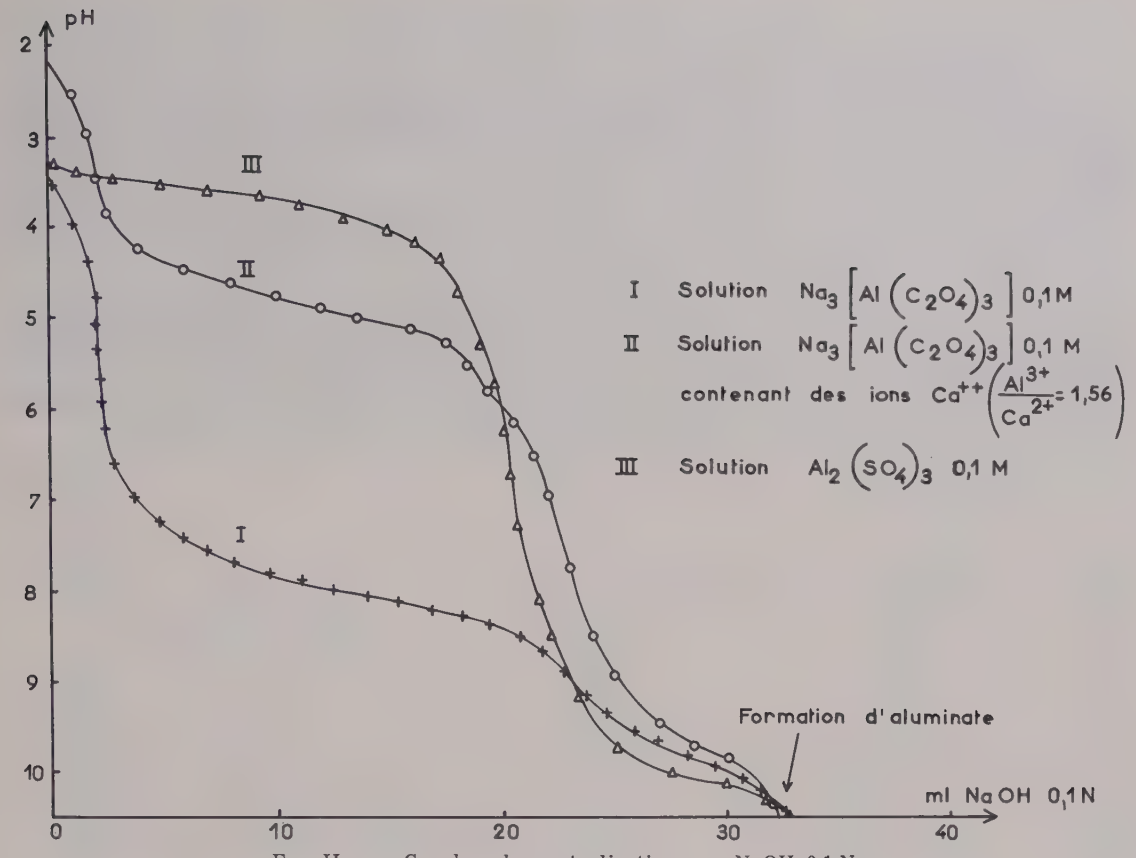


FIG. II_{15}. — Courbes de neutralisation par NaOH 0,1 N.

Préparation de $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$

Ce sel a été préparé d'après la méthode décrite dans les « Inorganic Synthesis », vol. I, p. 36.

1) *Principe :* On précipite l'hydroxyde d'aluminium à partir de sulfate d'aluminium; on le filtre, le lave soigneusement, puis le traite par $NaHC_2O_4$.

2) *Préparation de $NaHC_2O_4$:* On neutralise une acidité de l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$, 2 H_2O) par la quantité équivalente de soude. L'oxalate acide de sodium présente une grande différence de solubilité à froid et à chaud. Il est donc facile à purifier par recristallisation.

solubilité à chaud : 27 %
solubilité à froid : 1,7 %.

3) *Préparation de $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$:* Au lieu de précipiter $Al(OH)_3$, nous avons utilisé l'hydroxyde d'aluminium pur qualité Merck. Dispersé dans une solution de $NaHC_2O_4$ à raison de 1 mole de $Al(OH)_3$ pour 3 moles de $NaHC_2O_4$, l'hydroxyde $Al(OH)_3$ est attaqué rapidement à chaud. La solution devient limpide après quelques heures d'ébullition. Elle est filtrée à chaud et concentrée par évaporation jusqu'à apparition des premiers cristaux. A froid, il se forme un abondant précipité de $Na_3[Al(C_2O_4]_3$ que l'on recristallise dans un mélange eau-alcool.

La formule a été vérifiée :
— par un dosage de la teneur en ions oxaliques à l'aide d'une solution de $KMnO_4$ en milieu acide
— par un dosage de la teneur en sodium
— par un dosage de la teneur en aluminium
— par une détermination de l'eau de cristallisation.

Les résultats de ces dosages nous donnent comme formule :

$Na_3[Al(C_2O_4)_3]$, 1,5 H_2O.

a) ***Variation en fonction du pH de la teneur en silice et aluminium d'une solution mixte contenant de l'oxalate d'aluminium complexe.***

Nous avons effectué une étude analogue à celle entreprise pour les ions Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ en utilisant l'anion complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$. On trace en fonction du pH, la teneur en SiO_2 et aluminium d'une solution de $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ saturée en silice monomoléculaire : le rapport SiO_2/Al_2O_3 en solution a été arbitrairement fixé à 0,530.

Nous l'avons diminué par rapport aux essais précédents vu que les expériences réalisées avec le magnésium nous avaient montré que les produits étaient mieux cristallisés lorsqu'ils précipitaient à partir de solution ayant un rapport SiO_2/MgO faible.

Mode opératoire : On introduit successivement dans des godets en polyéthylène, 25 ml de solution saturée en silice (154 µg SiO_2/ml), puis 2 ml de solution de complexe oxalique de l'aluminium (3,20 mg Al^{3+}/ml). Les pH sont ajustés à l'aide de soude ou d'acide chlorhydrique décinormal. Après une nuit d'agitation, on centrifuge les précipités éventuels, les lave et les sèche à 75 °C ± 2 °C. Dans la solution centrifugée, on dose ensuite la silice et l'aluminium restants. On procède également à l'examen des précipités par diffraction des rayons X.

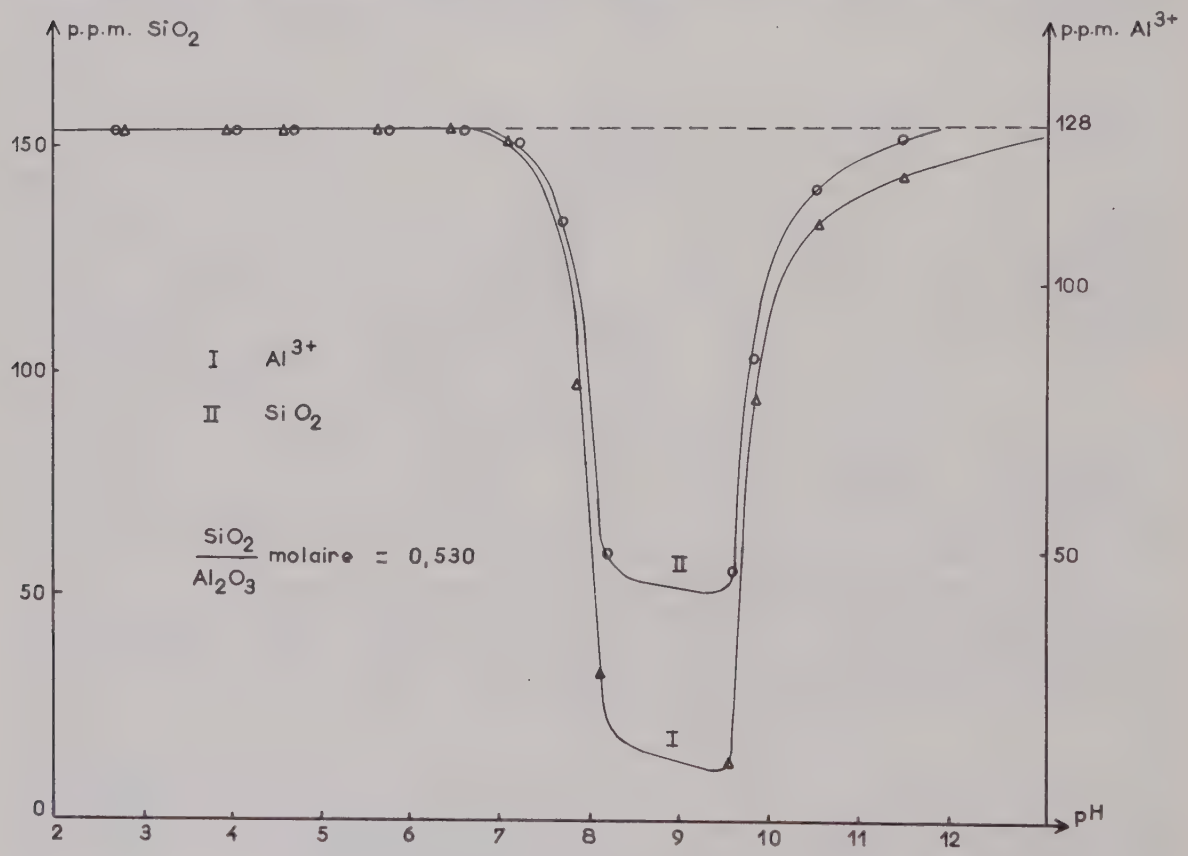


FIG. II_{16}. — Teneur en SiO_2 monomère et en Al d'une solution de $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ saturée en silice en fonction du pH.

Sur la figure II_{16}, nous avons représenté les courbes de variation de la teneur en SiO_2 et Al en fonction du pH. Le domaine de précipitation de l'aluminium est beaucoup plus restreint que pour les ions Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ ($7{,}5 < pH < 10$) (courbe I). Mais la silice coprécipite dans les mêmes limites (courbe II). Le précipité obtenu à pH 8 est un gel mixte amorphe, mais à pH 9,5, le produit séché à 100°C présente toutes les raies de l'hydrargillite; la silice restant à l'état amorphe.

Par conséquent, l'*anion complexe oxalique stabilise la coordinence 6 de l'aluminium dans l'hydroxyde.*

Mais les pH de précipitation sont beaucoup trop alcalins pour qu'on puisse obtenir une kaolinite synthétique. Nous avons essayé systématiquement de provoquer cette précipitation à des pH de plus en plus acides en diminuant le rapport $(C_2O_4)^{2-}/Al^{3+}$. Dans ces conditions l'aluminium précipite à des pH de plus en plus acides (figure II_{15}). Il fallait vérifier que la précipitation de la silice suit la même loi.

Nous avons choisi arbitrairement le procédé suivant : on part de la même solution que précédemment, mais on y ajoute des quantités variables de $CaCl_2$. On élimine ainsi une partie des ions oxaliques à l'état d'oxalate de calcium.

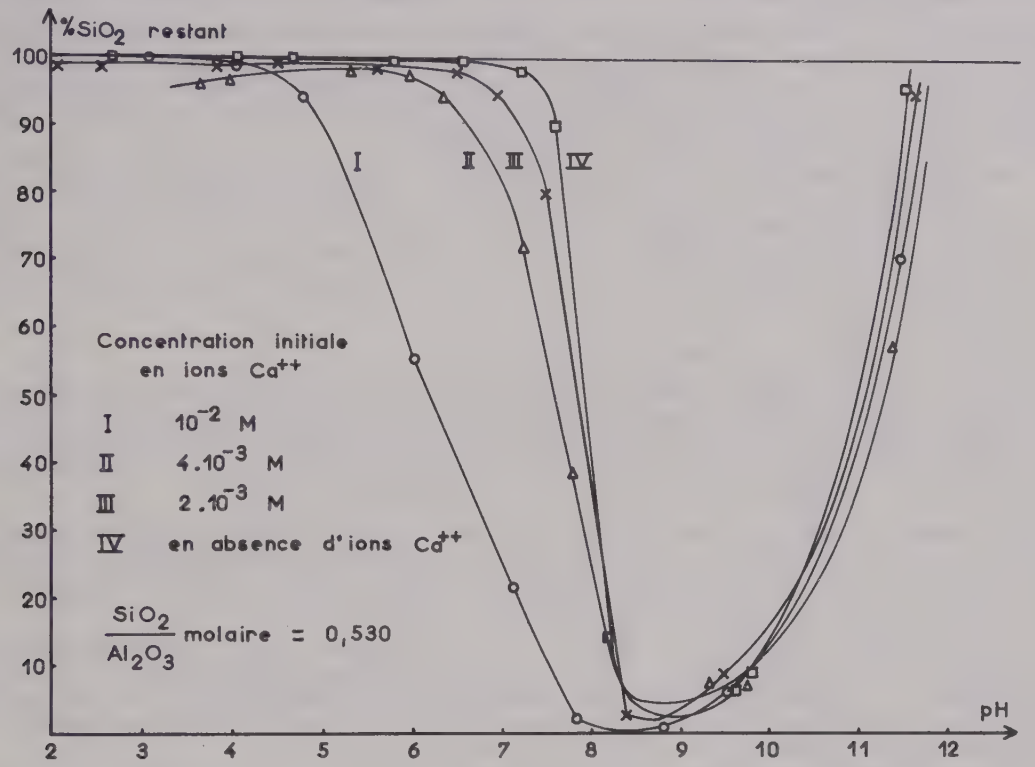


FIG. II_{17}. — Déplacement du pH de précipitation de la silice d'une solution de $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ en présence d'ions Ca^{++}.

La figure II_{17} représente les résultats obtenus avec la solution initiale saturée en silice et contenant $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ tel que le rapport SiO_2/Al_2O_3 soit égal à 0,530. Pour chaque courbe, la concentration en ions Ca++ est différente.

Mode opératoire : Le mode opératoire précédent est conservé. Aux godets préparés de la manière décrite plus haut, on ajoute en plus quelques millilitres d'une solution de $CaCl_2$ (2,03 mg Ca++/ml); le volume final varie d'un essai à l'autre. De plus l'addition de la solution de $CaCl_2$ provoque une dilution importante.

Il n'est plus possible d'utiliser le mode de représentation graphique jusqu'alors employé. On remplace en ordonnées, la concentration initiale en silice par le pourcentage de la silice en solution après centrifugation.

Les courbes de la figure II_{17} traduisent parfaitement le déplacement du pH de précipitation de la silice vers un domaine acide lorsque la concentration en ions Ca++ s'accroît (courbes I, II et III). La diminution de la teneur en silice a lieu à pH 4,5 (courbe I) pour une concentration en ions Ca++ de l'ordre de 10^{-2} M. Elle ne débute par contre, qu'à pH 6,5 si la concentration en ions Ca++ est égale à $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Nous avons effectué l'examen cristallographique par diffraction des rayons X des différents produits précipités dans ces conditions. Tous les diagrammes présentent les raies des diverses variétés d'oxalate de calcium hydraté. Mais sur certains d'entre eux, il est possible de distinguer des bandes floues et larges comparables à celles d'une structure de réseau croisé du type phyllite tétraèdre-octaèdre alumineuse. Ces bandes apparaissent principalement sur les diagrammes des produits obtenus entre pH 6,5 et 7,5 et pour une concentration en ions Ca++ faible ($2 \cdot 10^{-3}$ M).

Mais chaque fois que nous essayons d'éliminer l'oxalate de calcium du précipité, nous détruisons la faible quantité de produit argileux présent.

b) ***Synthèse de la kaolinite.***

Dans l'espoir de recueillir davantage de produit argileux nous avons entrepris une nouvelle étude en opérant sur des quantités de produits de départ beaucoup plus importantes, et en augmentant le temps de contact à 3 semaines. Afin d'éviter la présence d'oxalate de calcium dans le « coprécipité » nous avons essayé d'éliminer ce sel avant la formation du produit argileux. On peut y arriver en procédant de deux façons différentes :

— soit en introduisant dans une solution saturée en silice un sel d'aluminium (sulfate) et de l'oxalate de sodium; ce qui nous permet d'être maître du rapport $C_2O_4^{2-}/Al^{3+}$ en solution (première série d'essais).

— soit en utilisant comme ci-dessus l'anion complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ en présence d'ions Ca++ que l'on élimine immédiatement sous forme d'oxalate insoluble (deuxième série d'essais).

1. *Emploi du mélange :* $Al_2(SO_4)_3 - Na_2C_2O_4$.

Dans une première série d'expériences, nous avons introduit dans une solution saturée en silice, quelques millilitres d'une solution d'oxalate de sodium ($Na_2C_2O_4$) et d'une solution de sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$). Le rapport $C_2O_4^{2-}/Al^{3+}$ a été fixé arbitrairement à 2,64, valeur proche de 3 correspondant à la formation de l'anion complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$. On est ainsi entièrement maître du rapport oxalate/alumine; il était inutile d'ajouter des ions Ca++.

Mode opératoire : Dans des béchers de 2 litres en Pyrex, contenant 1025 ml de solution saturée en silice — soit 150 µg SiO_2/ml, on ajoute successivement 40 ml d'une solution d'$Al_2(SO_4)_3$ (1,73 mg Al^{3+}/ml) et 40 ml d'une solution de $Na_2C_2O_4$ (25,85 mg $C_2O_4^{-2}$/ml). On ajuste les pH entre 5,90 et 8,90 à l'aide de soude décinormale (10 ml au maximum).

Le rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 en solution est fixé à 2,01 (kaolinite = 2) pour tous les essais, sauf le dernier pour lequel SiO_2/Al_2O_3 est le double (4,02). Au bout de 3 semaines, il s'est formé des précipités que l'on recueille par centrifugation et que l'on sèche à 95°C. On isole quelques décigrammes de produit sec dans chacun des cas. On enregistre généralement une variation du pH des solutions lors du repos.

Le tableau II_9 résume l'ensemble des essais.

Tableau II_9

$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ molaire	pH initial	pH final	Observations
2,01	5,90	6,45	
2,01	6,40	6,52	
2,01	6,50	7,00	précipité n° 1
2,01	7,40	7,20	précipité n° 2
2,01	7,45	7,70	précipité n° 3
2,01	8,90	8,47	précipité n° 4
4,02	6,56	6,73	précipité n° 5

On observe l'apparition d'un précipité uniquement en milieu alcalin en opérant avec un rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 égal à 2,01. Pour un rapport SiO_2/Al_2O_3 double, il se dépose un précipité en milieu acide (pH 6,73 — précipité n° 5).

L'examen des produits par diffraction de rayon X fournit des diagrammes contenant des bandes larges et floues. Leur position correspond aux raies les plus intenses d'un réseau croisé de phyllite. Il est impossible de dire s'il s'agit d'une phyllite tétraèdre-octaèdre-tétraèdre ou d'une phyllite tétraèdre-octaèdre. Ces produits sont donc très mal cristallisés. On pourrait imputer la mauvaise organisation de ces « coprécipités » silice-alumine, à la présence d'un grand nombre d'ions étrangers, en particulier SO_4^{2-}. En effet, Marboe et Bentur (1961) ont montré que les anions sulfate empêchent la cristallisation d'un gel d'hydroxyde d'aluminium en bayérite et hydrargillite.

Les anions oxaliques sont également absorbés par le « coprécipité » et manifestent leur présence lors de l'analyse thermique différentielle.

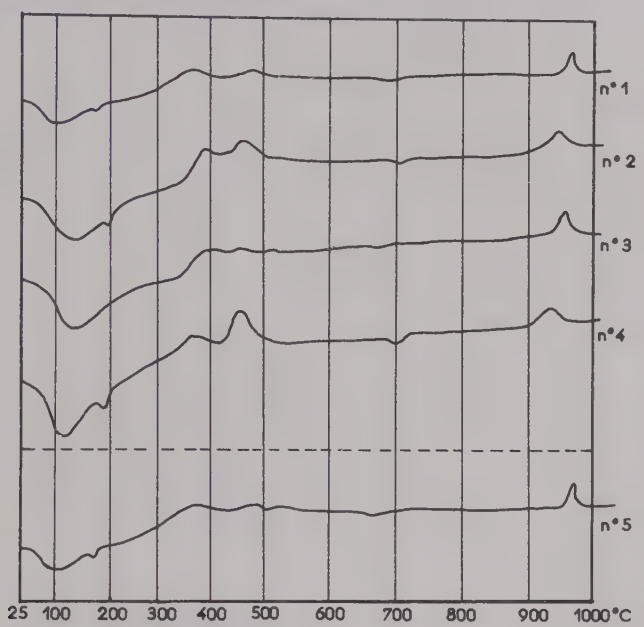


Fig. II_{18}. — Courbes d'analyse thermique différentielle (1re série).

Les courbes d'analyse thermique différentielle (figure II_{18}) présentent chacune un pic endothermique à 150°C dû au départ de l'eau adsorbée et un pic exothermique à 980°C analogue à celui d'un kaolin; mais on observe de petits effets endothermiques à 200°C et 770°C, un crochet exothermique aux environs de 450°C qui sont attribuables à des composés oxaliques (Mackenzie, 1957). Il est fort possible que le pic endothermique dû au départ des OH^- de structure de la phyllite soit masqué par l'effet exothermique entre 400 et 500°C de l'oxalate.

2. *Emploi de l'anion complexe* $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$.

L'emploi de l'anion complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ permet d'éliminer les ions sulfates du milieu. On augmente ainsi les chances de recueillir un produit bien cristallisé.

Mais il faut alors opérer en présence d'ions Ca^{++} pour déplacer le pH de précipitation de l'aluminium vers les domaines acides en éliminant une partie des ions oxaliques.

Nous avons fixé la concentration en ions Ca^{++} à $2 \cdot 10^{-3}$ M. Cette étude comporte cinq séries d'essais de rapports molaires initiaux SiO_2/Al_2O_3 différents (0,53 à 4,08).

Chaque série comprend plusieurs essais à divers pH. On conserve pour les autres variables les valeurs précédemment utilisées :

— température ambiante;
— temps de contact de 3 semaines;
— solution initialement saturée en silice.

Mode opératoire : A 1360 ml de solution saturée en silice — soit 138 µg SiO_2/ml — on ajoute une centaine de ml de solution de $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ à 3,165 mg Al^{3+}/ml. On ajuste le pH à l'aide de NaOH 0,1 N, puis on diminue la quantité d'oxalate présente par addition d'une quantité calculée d'ions Ca++ (100 ml de solution $CaCl_2$ à 2,03 mg Ca++/ml). On sépare CaC_2O_4 formé à l'aide d'une centrifugeuse Sharples et on abandonne la solution à elle-même dans des béchers en pyrex protégés de l'évaporation. La quantité restante d'oxalate est juste suffisante pour permettre la lente précipitation de l'hydroxyde. Au bout de trois semaines, il s'est formé un précipité qu'on recueille par centrifugation et que l'on sèche à 95 °C.

Les béchers sont protégés de l'évaporation de sorte que l'on peut calculer le rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 dans le précipité par dosage de la silice et de l'aluminium restant dans la solution centrifugée. Les valeurs de ces rapports figurent dans la dernière colonne du tableau II_9 résumant l'ensemble des essais.

Tableau II_9

SiO_2/Al_2O_3 en solution	pH initial	pH final	Observations	SiO_2/Al_2O_3 molaire dans le précipité
0,530	5,60	6,45	précipité n° 6	0,373
0,530	6,60	6,28		
0,530	7,05	6,66		
0,530	6,50	6,75	précipité n° 7	0,930
0,530	7,50	7,06	précipité n° 8	0,707
0,530	8,35	8,07	précipité n° 9	0,527
0,963	5,70	6,70	précipité n° 10	0,474
0,963	6,50	6,40		
0,963	7,51	7,70	précipité n° 11	0,935
0,963	8,58	8,45	précipité n° 12	0,918
1,70	5,75	6,33		
1,70	6,55	6,15		
1,70	7,50	7,17	précipité n° 13	1,206
1,70	8,90	8,45	précipité n° 14	1,372
2,013	5,68	8,18	précipité n° 15	1,601
2,013	6,50	6,20		
2,013	7,63	7,98	précipité n° 16	1,750
2,013	8,66	7,70		
4,08	5,86	7,68	précipité n° 17	0,657
4,08	6,70	6,55	précipité n° 18	0,584
4,08	8,20	7,58		
4,08	9,00	7,54		

Examen des produits.

— ***Diffraction des rayons X.***

Nous avons enregistré les diagrammes Debye-Scherrer de tous les produits. Ces diagrammes sont tous semblables. On y décèle les bandes de diffraction d'un réseau bidimensionnel de feuillets tétraèdre-octaèdre. Ce sont des produits paracristallins.

Nous indiquons dans le tableau II_{10} la position des bandes de diffraction des précipités n° 7 et n° 16 les mieux cristallisés; on les compare aux raies de diffraction d'un Fireclay et d'une métahalloysite (Brindley, 1951).

Tableau II_{10}

Précipité n° 7			Précipité n° 16			Métahalloysite			Fireclay		
I	d(kX)		I	d(kX)		I	d(kX)		I	d(kX)	Indices
10	7	halo	10	13,84 7,26	halo	8	7,50 7,20		10	7,15	001
2	4,54 4,08	bande	2	4,68 4,14	bande	10	4,42		8 2 2	4,45 4,36 4,14	02, 11 110 111
8	3,64 3,19	bande	8	3,59 3,21	bande	8	3,578		10	3,57	002
						7	2,599		7	2,55	201 130
			0,01	2,51	fine						
						2	2,48		7	2,50	131 200
5	2,35 2,14	bande	3	2,37 2,14	bande	2 2 1	2,40 (2,33) 2,21	 (04,22)	7 8	2,37 2,32	003 202 131
			0,01	1,96	large				4	1,977	203 132
			2	1,76	fine	1	1,80		3	1,78	004
0,1	1,62	large				5	1,678	31,15 24	2	1,657	204
									1	1,541	203
3	1,45 1,35	bande large	0,5	1,46 1,35	bande large	8	1,481		8 2 2	1,486 1,457 1,428	060 331 332 061 005

En dehors des bandes *(OOl)* dont la première est toujours noyée dans un halo, on observe les bandes (hk) les plus intenses d'un réseau bidimensionnel de phyllite tétraèdre-octaèdre. Elles apparaissent surtout sur le diagramme du précipité n° 16. En effet, pour ce produit, le rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 calculé est égale à 1,75 (colonne 5, tableau II_9), valeur proche de 2 pour la kaolinite.

Signalons, d'autre part, qu'aucun hydroxyde d'aluminium cristallisé n'est décelable.

— ***Analyse thermique différentielle.***

Sur la figure II_{19}, nous reproduisons les courbes d'analyse thermique différentielle de ces produits. Certaines de ces courbes correspondent à des gels mixtes de silice et d'alumine (précipités n° 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18). (Mackenzie, 1957).

D'autres possèdent des pics supplémentaires provenant de traces d'impuretés (oxalate de calcium), en particulier les précipités n° 6, 9, 10, 12, 15.

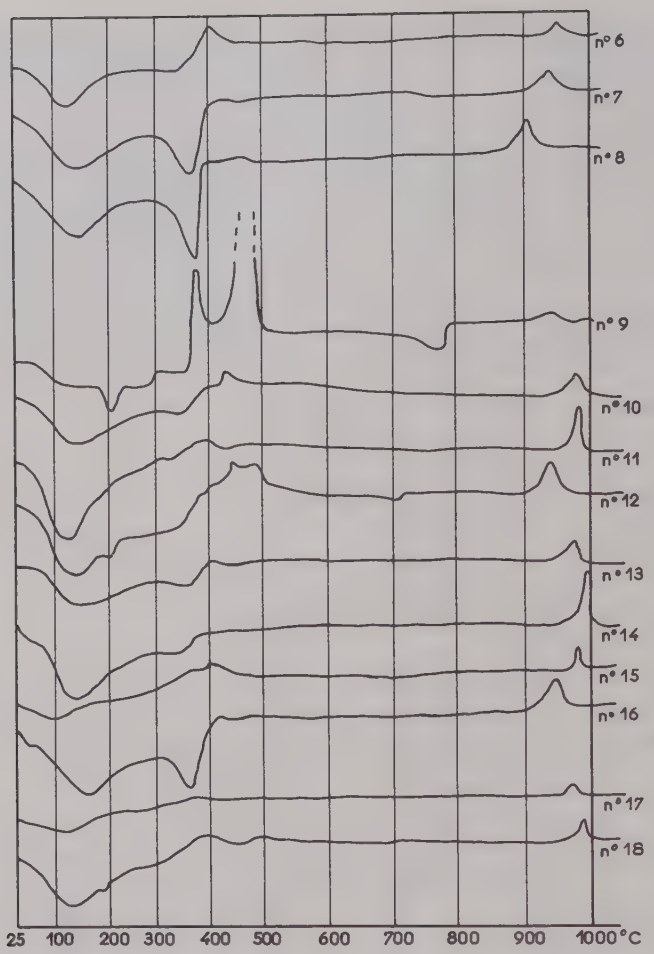


FIG. II_{19}. — Courbes d'analyse thermique différentielle (2e série)

Seules les courbes des précipités n° 7, 8 et 16, rappellent la courbe théorique de la kaolinite. Elles présentent un pic exothermique à 950 °C caractéristique d'un réseau du type kaolin, un phénomène endothermique à basse température dû au départ d'eau adsorbée et un pic endothermique situé vers 400 °C, température intermédiaire entre le départ des OH de l'hydrargillite (320 °C) et du kaolin (550 °C).

Monsieur S. HÉNIN nous a fait remarquer que la comparaison des courbes des figures II_{19} et II_{22} ne permettait pas de conclure à la présence dans nos produits de synthèse d'un corps autre que l'hydrargillite. Dans les figures citées, les échelles de température ne sont pas toujours correctes; il faut décaler le réseau des températures d'une dizaine de degrés vers les basses températures.

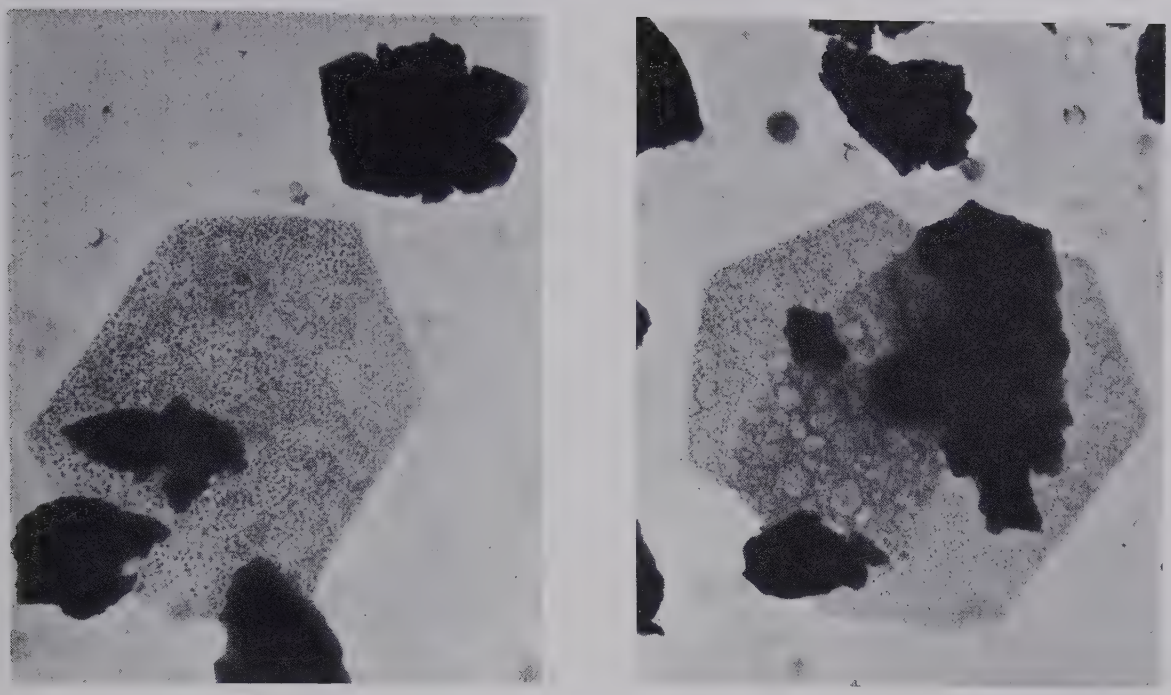
Nous avons donc repris une série d'analyses thermiques différentielles après avoir soigneusement étalonné notre appareil.

Trois produits ont été comparés :

— un kaolin naturel des Eyzies
— une hydrargillite synthétique (Merck)
— le précipité n° 8 (tableau II_9).

Les résultats sont consignés sur la figure suivante. Les courbes nous montrent que le pic endothermique (départ des OH) du produit synthétique est effectivement situé entre celui de l'hydrargillite et du kaolin naturel; ce qui est en accord avec nos observations précédentes. Ce pic est cependant très proche de celui de l'hydrargillite. En fait, nous devrions appeler notre produit synthétique « protokaolin ».

FIG. II_{20}. — Micrographie et microdiffraction électronique de la kaolinite synthétique sous 75 KV.



G x 20000

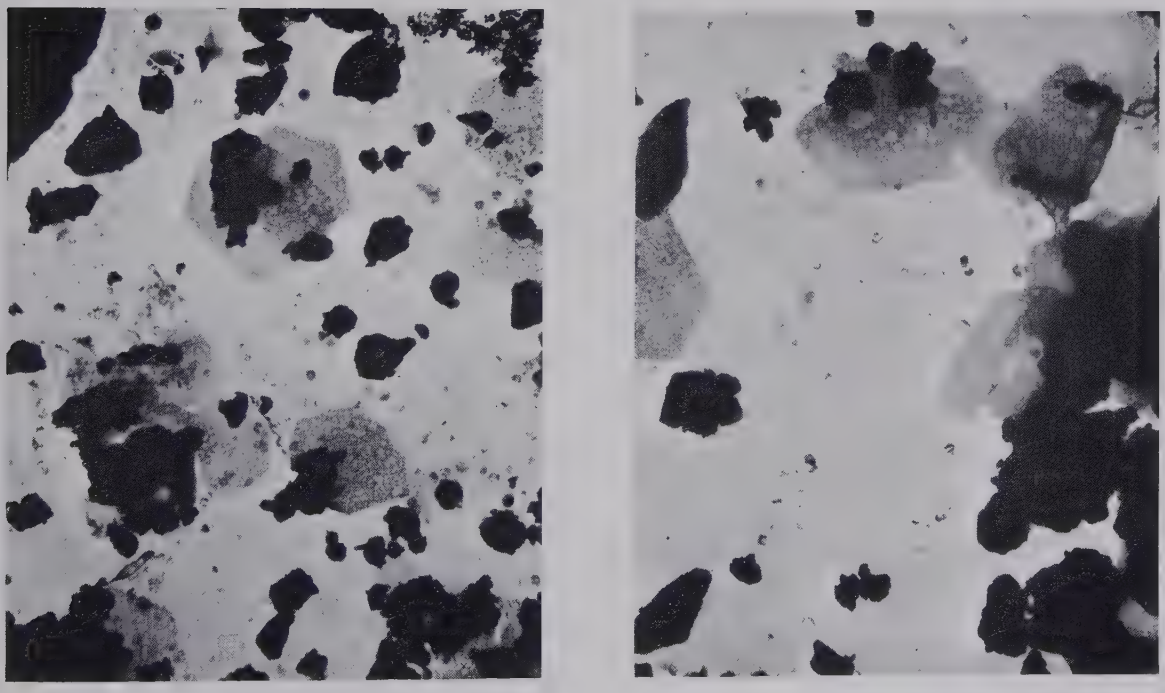
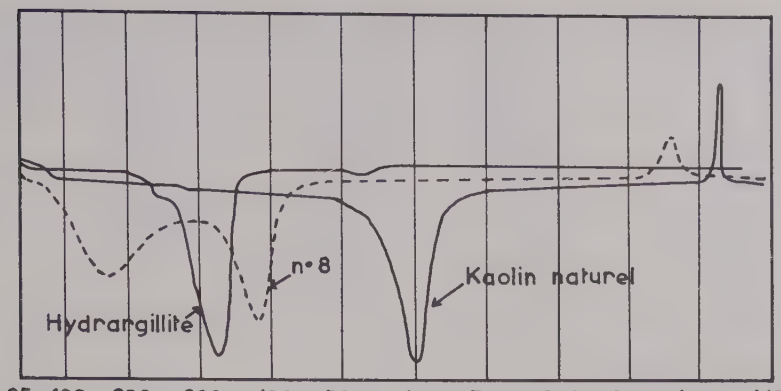


FIG. II_{21}. — Micrographies électroniques des cristaux de kaolinite synthétique sous 50 KV.



Comparaison des courbes d'analyse thermique différentielle du protokaolin (précipité n° 8), d'hydrargillite et du Kaolin des Eyzies.

Ce sont également ces trois précipités qui donnent les meilleurs diagrammes de diffraction de rayons X.

— ***Micrographie et diffraction électronique.***

Une phyllite peut être identifiée au microscope électronique grâce au faciès de ses cristaux.

L'étude des produits au microscope électronique s'effectua en deux étapes. La première observation a eu lieu sous une tension de 75 kilovolts et la deuxième sous 50 kilovolts.

a) *Observation sous 75 kilovolts.*

L'observation des précipités n° 7 et n° 16 par micrographie électronique sous une tension de 75 kilovolts montrait uniquement des particules à contour irrégulier diffractant les électrons. Le réseau observé par microdiffraction est pseudohexagonal (figure II_{20}, Planche III). Comme les paramètres a_0 et b_0 de ce réseau pseudohexagonal varient très peu d'une espèce de phyllite à l'autre, ces clichés ne permettent aucune identification sûre de la phyllite.

b) *Observation sous 50 kilovolts.*

Sous une tension de 50 kilovolts et avec un faible diamètre du diaphragme du condenseur, le produit synthétique n° 16 se présente sous deux phases. La plus importante est constituée par une masse informe et amorphe. La deuxième se présente sous forme de cristaux à contour hexagonal, identiques à ceux de la kaolinite naturelle (figure II_{21}, Planche IV).

L'aspect tacheté des cristaux est dû à des zones locales de décomposition au sein du cristal. Leur fragilité est telle que leur destruction par effet thermique est pratiquement instantanée sous une tension de 75 kilovolts.

Caractéristiques du microscope O.P.L.

— tension	50 KV
— diaphragme du condenseur	100 μ
— diaphragme de l'objectif	25 μ

— ***Analyse chimique.***

Dans le tableau II_{11}, on compare la composition chimique des produits synthétiques n° 7 et n° 16 à celle du kaolin de Saint-Austell (Grim, 1953).

Ces résultats montrent que les produits synthétiques n° 7 et n° 16 ont beaucoup d'analogie de structure avec une kaolinite, mais la teneur en silice est trop faible. Il s'agit certainement de feuillets tétraèdre-octaèdre à couche tétraédrique incomplète.

TABLEAU II_{11}

Produit n° 7		Produit n° 16		Kaolin Saint-Austell	
SiO_2	20,25 %	SiO_2	37,87 %	SiO_2	46,77 %
Al_2O_3	37 %	Al_2O_3	36,0 %	Al_2O_3	37,02 %
H_2O	41,15 %	H_2O	23,9 %	H_2O	12,79 %
Na_2O	2,1 %	Na_2O	1,45 %	K_2O	1,49 %
	100,50 %		99,22 %		

— ***Spectroscopie infra-rouge.***

Nous avons enregistré le spectre d'absorption infra-rouge du produit synthétique n° 7 et de la kaolinite naturelle de Saint-Austell. Les spectres ont des allures comparables, mais le spectre du produit synthétique présente une bande d'absorption large à 6,1 μ due à l'eau libre qui est peu visible sur celui de la kaolinite naturelle.

L'accord n'est pas très satisfaisant, beaucoup moins que dans le cas de la sépiolite.

Dans le produit n° 7, la phyllite type kaolin semble noyée dans une grande masse de produit encore amorphe.

Remarque :

Pour confirmer l'influence minéralisatrice de $H_2C_2O_4$ dans la formation du kaolin, nous avons repris les expériences de NOLL (1936), mais diminué la température des essais. En chauffant à 200 °C sous pression de vapeur d'eau un gel mixte SiO_2-Al_2O_3 ($SiO_2/Al_2O_3 = 2$) pendant 3 jours, il ne se forme que $Al(OH)_3$, bayérite. Mais en ajoutant 5 % de $H_2C_2O_4$, la kaolinite se forme. La figure II_{22} reproduit les courbes d'analyse thermique différentielle correspondantes.

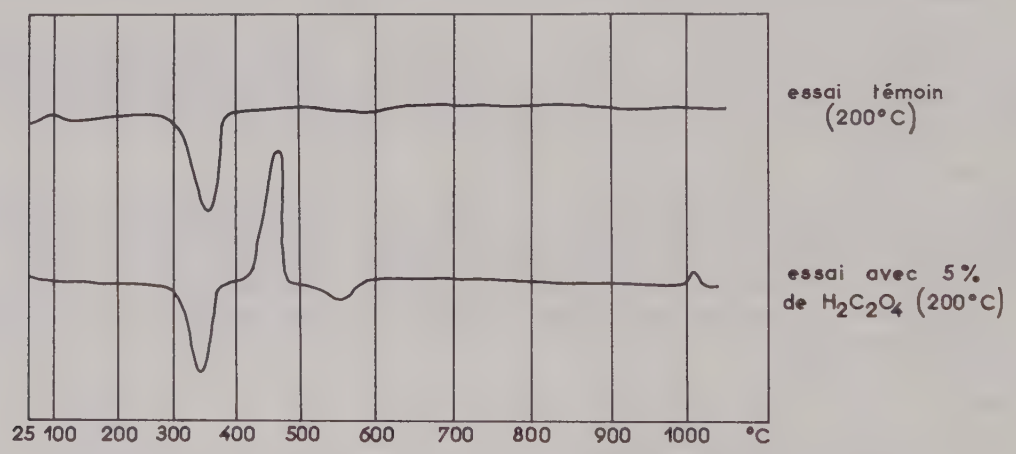


FIG. II_{22}. — Influence minéralisatrice de $H_2C_2O_4$. — Courbes d'analyse thermique différentielle.

c) Variation de la composition chimique du précipité en fonction du pH et de la teneur en aluminium de la solution.

La figure II_{23} représente les variations du rapport SiO_2/Al_2O_3 du précipité en fonction du pH, les rapports SiO_2/Al_2O_3 en solution étant maintenus constants.

Pour tracer ces courbes, nous avons utilisé les valeurs indiquées dans le tableau II_9. Ces valeurs ne sont qu'approximatives. Il en est de même des courbes.

Toutes ces courbes ont des allures de parabole dont l'axe est parallèle à celui des ordonnées. Les produits les mieux cristallisés se situent près du sommet de ces paraboles.

Exemples :

— précipité n° 7 sommet de la courbe I
— précipité n° 16 sommet de la courbe IV.

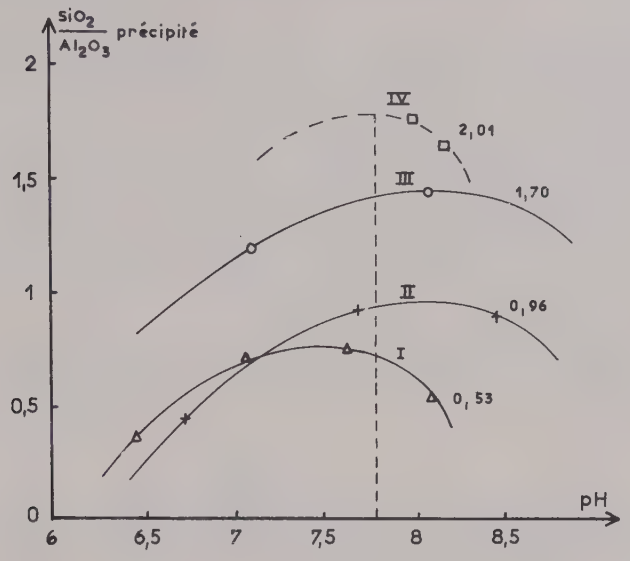


FIG. II$_{23}$ — Variation du rapport molaire $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ dans le précipité en fonction du pH pour différents rapports $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ en solution.

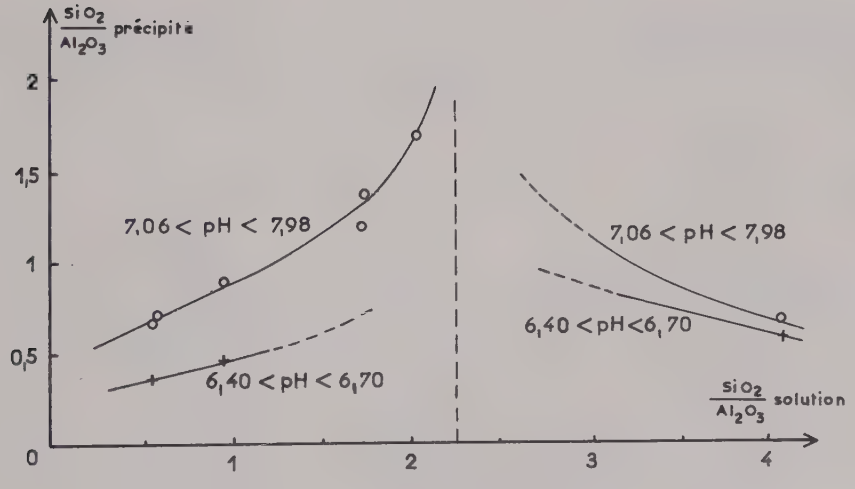


FIG. II$_{24}$. — Variation du rapport molaire $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ dans le précipité en fonction du rapport $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ en solution.

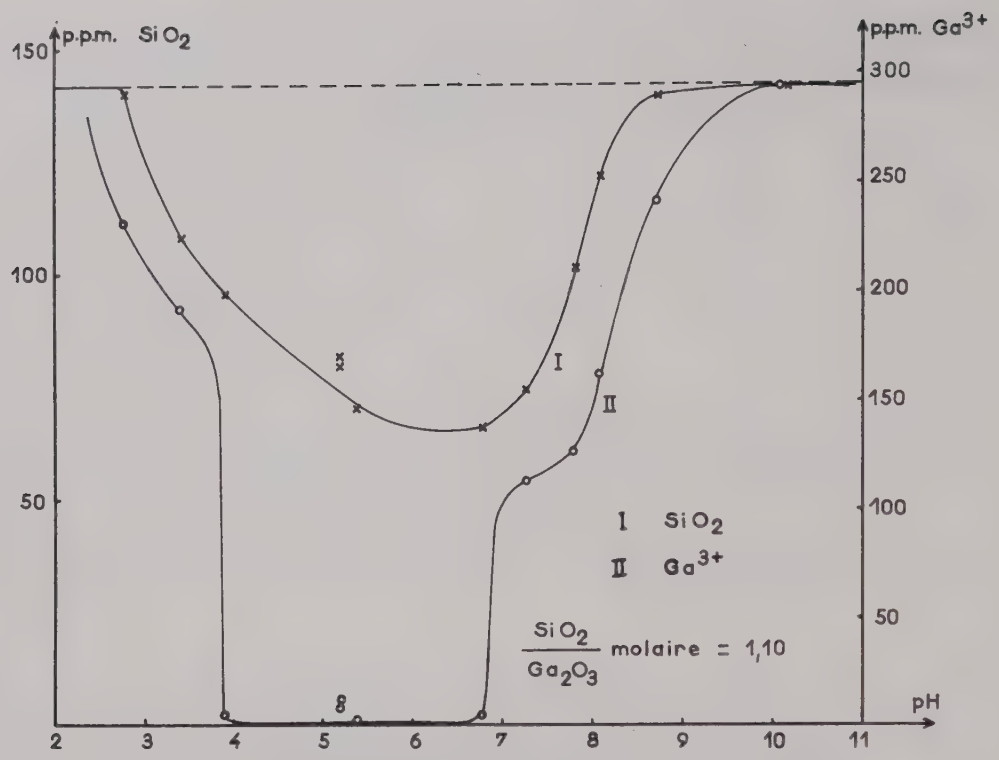


FIG. II_{25}. — Teneur en SiO_2 monomère et Ga^{3+} d'une solution de $GaCl_3$ saturée en silice en fonction du pH.

TABLEAU II_{12}

Produit synthétique			Montmorillonite		
d en kX		I	d en kX	I	Indices
9,81	halo large	10			
5,24 4,01	bande large	6	4,60	intense large	11,02
2,93 2,41	bande large	4	2,55	intense très large	13,20
1,77	large	1,5	1,70	moyenne large	31,15,24
1,64 1,42	bande large	4	1,68 1,48	moyenne large très intense fine	31,15,24 33,06
1,26	large	0,5	1,28 1,24	moyenne large moyenne	26,40 35,17,42
1,06	fine	0,05	1,11	très faible fine	08,44

On pourrait identifier ces sommets à la formation de la kaolinite. Il existerait pour chaque composition de la solution un étroit domaine de pH où la kaolinite se formerait préférentiellement. Les valeurs de ces domaines sont toutes supérieures à pH 7 (entre 7,25 et 7,75), alors que les géologues et les pédologues assignent au milieu de formation de la kaolinite un pH acide. Ce fait ne semble pas contradictoire avec nos résultats. Il suffirait de diminuer le rapport silice/alumine de la solution pour voir vraisemblablement se déplacer vers des pH acides le domaine de la formation de la kaolinite.

Sur la figure II_{24}, nous avons représenté les variations du rapport SiO_2/Al_2O_3 dans le précipité en fonction du rapport SiO_2/Al_2O_3 en solution à pH approximativement constant.

Deux groupes de valeurs ont été ainsi représentés; pour les uns le pH est compris entre 7 et 8, pour les autres, il oscille autour de 6,5. Pour une même composition de la solution les produits précipités sont plus riches en silice lorsqu'ils sont obtenus à pH plus élevé.

Il semble, d'autre part, que les courbes admettent une asymptote parallèle à l'axe des ordonnées et d'abscisse voisine de 2. Les solutions dont la composition théorique est celle du kaolin favoriseraient donc la formation de celui-ci.

D'autre part, si on augmente le rapport SiO_2/Al_2O_3 en solution et si on le fixe à 4 (valeur théorique de la montmorillonite), on obtient un produit beaucoup plus pauvre en silice que le kaolin.

Le nombre des essais que nous avons effectués est cependant insuffisant pour faire accréditer ces conclusions. Il faudrait disposer d'un nombre beaucoup plus considérable de résultats pour en tirer des conclusions valables.

C. — ÉTUDE DE L'INTERACTION : ION Ga^{3+} — SOLUTION DE SILICE $Si(OH)_4$ FORMATION DE PHYLLITES GALLIFÈRES

Nous avons tenté une dernière série d'expériences en introduisant dans une solution saturée en silice du chlorure de gallium $GaCl_3$.

Seule une étude en fonction du pH a été entreprise avec examen des produits précipités par diffraction des rayons X.

Mode opératoire : On introduit successivement dans des godets à centrifuger, 30 ml d'une solution saturée en silice monomère — soit 142 µg SiO_2/ml — puis 0,70 ml de solution de $GaCl_3$ (12,86 mg Ga^{3+}/ml). On ajuste le pH à l'aide de soude 0,1 N. Après 24 heures d'agitation, on centrifuge les précipités éventuels, les lave et les sèche à 50 °C pendant 4 heures. Dans la solution centrifugée on dose ensuite la silice et le gallium restants. Le rapport SiO_2/Ga_2O_3 initial en solution a été fixé à 1,10.

Sur la figure II_{25}, nous représentons la teneur en SiO_2 et Ga^{3+} de la solution de $GaCl_3$ saturée en silice monomoléculaire en fonction du pH.

La précipitation de l'hydroxyde de gallium s'effectue essentiellement en milieu acide; la silice accompagnant le gallium dans sa précipitation. A pH 8, l'hydroxyde $Ga(OH)_3$ se redissout pour donner des ions gallates.

Lorsqu'on examine par diffraction des rayons X, les précipités obtenus entre pH 3,5 et 8, on constate la formation de corps paracristallins dont les bandes de diffraction des rayons X présentent une forte analogie avec celles d'un réseau croisé du type phyllite tétraèdre-octaèdre-tétraèdre, genre montmorillonite (Brindley, 1951).

Nous comparons les bandes des produits synthétiques et celles d'une montmorillonite dans le tableau II_{12}.

Tous les diagrammes présentent les mêmes bandes. Contrairement à l'aluminium, le gallium donne immédiatement des produits cristallisés. Mais il semble qu'avec le gallium, on obtienne préférentiellement des structures genre phyllite tétraèdre-octaèdre-tétraèdre.

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RÉSULTATS

TENTATIVE D'INTERPRÉTATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA FORMATION DES ARGILES

Le problème du mécanisme de la formation des argiles est double. Par leur constitution ces minéraux exigent des conditions de formation simultanées d'une couche tétraédrique de silice et d'une couche octaédrique d'un cation métallique convenable.

I. — FORMATION DE LA COUCHE TÉTRAÉDRIQUE

Hénin, Caillère et leurs collaborateurs ont réussi les premières synthèses d'argiles à basse température dès qu'ils amenèrent les éléments constitutifs de l'argile sous forme de solutions très diluées.

Toutes nos synthèses de phyllites ont été réalisées également avec des solutions de silice monomoléculaire, donc très diluées. Il faut signaler que les solutions de silicates alcalins, même à l'état d'extrême dilution, contiennent des anions de degré de polymérisation variable; à côté d'anions simples, il subsiste de nombreux anions polymérisés (Iler, 1955).

Les solutions de silice employées par nos prédécesseurs contenaient donc moins de molécules simples que les nôtres. Ils eurent aussi beaucoup plus de difficultés pour obtenir des phyllites.

Il semble bien que pour l'organisation d'une couche tétraédrique convenable, les molécules simples $Si(OH)_4$ soient particulièrement indiquées. On peut admettre qu'*en présence de cations métalliques appropriés, les molécules* $Si(OH)_4$ (en équilibre avec des anions polymérisés) *se polymérisent en donnant une couche tétraédrique à structure régulière.*

II. — FORMATION DE LA COUCHE OCTAÉDRIQUE

Le deuxième problème important consiste dans la recherche des conditions de formation d'une couche octaédrique convenable.

Lorsqu'on examine le travail de synthèse réalisé par Hénin, Caillère et leurs collaborateurs, on constate que ces auteurs ont obtenu presque tous les silicates phylliteux avec les ions Mg^{2+},

Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, et Mn^{2+} sauf les argiles purement alumineuses. Il existe donc une différence de comportement entre l'ion Al^{3+} et les autres ions. Cette différence nous l'avons rencontrée dans nos propres essais de synthèses. Même l'ion Ga^{3+} analogue à Al^{3+} par sa charge, se comporte différemment. Comme le magnésium, il réagit instantanément avec la silice. Par contre, pour la synthèse du kaolin, nous étions obligés d'utiliser une forme particulière de l'aluminium en solution. Comment expliquer cette différence de comportement ?

A. — RAYONS IONIQUES DES CATIONS

Dans le tableau III_1, nous indiquons les rayons ioniques des cations susceptibles d'entrer dans la couche octaédrique des phyllites.

TABLEAU III_1

Cations divalents	Cations trivalents	r (Å)
	Al^{3+}	0,50
	Ga^{3+}	0,62
Mg^{2+}		0,65
	Fe^{3+}	0,67
Ni^{++}		0,69
Cu^{++}		0,70
Co^{++}		0,72
Zn^{++}		0,74
Fe^{++}		0,75
Mn^{++}		0,80
	In^{3+}	0,81

D'après ce tableau, pour un rayon ionique supérieur ou égal à 0,62 Å (Ga^{3+}) la formation d'une couche octaédrique est relativement facile; on obtient la précipitation immédiate d'une phyllite bien formée.

L'ion Al^{3+}, par contre, possède un rayon ionique nettement plus faible (0,50 Å). Il semble qu'il faut voir dans cette différence de rayons ioniques la cause des échecs enregistrés dans la synthèse des argiles alumineuses.

B. — HYDRATATION DES IONS

Considérons un ion en solution. Il subit une solvation (ou hydratation) qui le stabilise en solution aqueuse.

Chaque ion négatif attire la partie positive des molécules polaires d'eau et tend à s'entourer de ces molécules. Les ions positifs, beaucoup plus petits, présentent ce phénomène de façon plus accusée; chaque cation attire l'extrémité négative de la molécule d'eau et fixe solidement autour de lui plusieurs molécules. L'ion hydraté ainsi formé est d'autant plus stable que sa charge est élevée et son rayon petit, en particulier les ions tripositifs. Le nombre de molécules fixées dépend du champ électrostatique régnant autour du cation. A charge égale, les petits cations seront plus solvatés que les gros.

Un deuxième phénomène vient compliquer cette solvation : la répartition spatiale de ces molécules.

L'arrangement réciproque d'un cation et de ses plus proches voisins est fixé par son indice de coordination, fonction des diamètres relatifs des ions et molécules en présence.

Ainsi un petit cation, tel que Be++, a un indice de coordination quatre. Il fixe autour de lui quatre molécules d'eau aux sommets d'un tétraèdre. Ce sont ses plus proches voisins; mais rien ne l'empêche de posséder des voisins plus éloignés (2e couche de solvation). Un cation plus gros et de même charge, tel que Mg^{2+}, possède déjà six premiers voisins $[Mg(H_2O)_6]^{++}$, où l'ion Mg++ est au centre d'un octaèdre. Malgré de nombreuses tentatives, ni le diamètre exact de l'ion hydraté, ni le nombre de molécules d'eau entourant chacun de ces cations n'est connu avec exactitude.

Cependant, la liaison ion — H_2O peut être si forte que les ions retiennent la couche de molécules d'eau la plus voisine lors de la cristallisation (eau d'hydratation). Les ions Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, etc., fixent 6 molécules d'eau aux sommets de l'octaèdre circonscrit à l'ion; ces molécules apparaissent dans les sels suivants : $MgCl_2$, 6 H_2O; $NiCl_2$, 6 H_2O; $AlCl_3$, 6 H_2O.

Lorsqu'on effectue le rapport des rayons ioniques de Al^{3+} et de l'oxygène, on constate qu'il est égal à 0,40. On sait que pour un rapport compris entre 0,225 et 0,414, la coordinence est égale à 4; elle devient 6 lorsque ce même rapport est compris entre 0,414 et 0,645 (Bragg, 1949). Les valeurs obtenues pour l'aluminium se situent à la limite des deux intervalles précédents, de sorte que l'aluminium peut présenter aussi bien la coordinence 4 que la coordination 6 (Hénin et Caillère, 1961). C'est là une seconde différence entre Al^{3+} et les autres cations utilisés dans la synthèse des argiles.

Elle peut notamment intervenir dans la précipitation de l'hydroxyde. Si l'aluminium est tétracoordonné en solution, il est difficile de concevoir la formation d'un hydroxyde à couche octaédrique (Al hexacoordonné).

C. — FORMATION D'HYDROXYDES

Considérons un cation hydraté en solution, par exemple $[Zn(H_2O)_4]^{++}$. Les différentes étapes de la précipitation peuvent être schématisées de la façon suivante :

En ajoutant de la soude à la solution, on introduit des ions hydroxyles qui neutralisent une charge positive du cation. Les hydroxyles se substituent aux molécules d'eau dans le cortège d'eau d'hydratation d'après la réaction :

$$[Zn(H_2O)_4]^{++} + OH^- \rightarrow [Zn(H_2O)_3(OH)]^+ + H_2O$$

Une addition supplémentaire d'ions hydroxyles conduit à la formation du complexe neutre :

$$[Zn(H_2O)_3\,OH]^+ + OH^- \rightarrow [Zn(H_2O)_2\,(OH)_2] + H_2O$$

L'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ se formera à partir du complexe neutre par élimination d'eau.

Mais la substitution n'est pas terminée. Pour des pH encore plus élevés, l'hydroxyde se redissout et forme des ions zincates.

$$[Zn(H_2O)\,(OH)_3]^- \quad \text{et} \quad [Zn(OH)_4]^{--}$$

En résumé, les différents ions qui existent dans les solutions de zinc à divers pH sont les suivants :

Solution acide ..... $[Zn(H_2O)_4]^{++}$, $[Zn(H_2O)_3\,(OH)]^+$
Solution neutre ..... $[Zn(H_2O)_2\,(OH)_2]$ → $Zn(OH)_2$
Solution basique ..... $[Zn(H_2O)\,(OH)_3]^-$, $[Zn(OH)_4]^{--}$

D'une manière analogue, nous pouvons écrire les réactions d'hydrolyse de l'ion aluminium :

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + OH^- \rightarrow [Al(H_2O)_5\,(OH)]^{++} + H_2O$$

et

$$[Al(H_2O)_5\,(OH)]^{++} + OH^- \rightarrow [Al(H_2O)_4\,(OH)_2]^+ + H_2O$$
$$[Al(H_2O)_4\,(OH)_2]^+ + OH^- \rightarrow [Al(H_2O)_3\,(OH)_3] + H_2O$$

L'hydroxyde se formera à partir du complexe neutre $[Al(H_2O)_3\,(OH)_3]$ par élimination d'eau. En milieu alcalin, l'hydroxyde se redissout pour donner des ions aluminates $[Al(OH)_4]^-$.

En fait on peut supposer qu'avec l'ion Al^{3+}, la neutralisation des charges du cation hydraté se fasse tout autrement. L'ion Al^{3+} possède un rayon ionique très faible et une charge électrique élevée; son champ électrostatique est très intense. Il fixe les molécules d'eau d'une manière beaucoup plus énergique que les autres cations. Une fois hydraté, le rayon de l'ion devient très grand (Darmois, 1941) de sorte que le champ électrostatique diminue fortement. Il en résulte que

les forces s'exerçant entre les ions hydroxyles introduits dans une solution de sel d'aluminium à l'aide d'un alcali et les ions hydratés deviennent très faibles. Les ions OH− ne peuvent plus se substituer aux molécules d'eau d'hydratation et neutralisent uniquement la charge externe. La réaction s'écrira :

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3\ OH^- \rightleftarrows [Al(H_2O)_6]\ (OH)_3$$

Le corps qui précipite n'étant pas l'hydroxyde deshydraté, cette manière de voir semble confirmée par les difficultés d'obtention d'un hydroxyde cristallisé d'aluminium.

En conclusion deux mécanismes de précipitation de l'hydroxyde peuvent être envisagés : l'un valable pour tous les ions de rayon ionique égal ou supérieur à celui du magnésium, mécanisme analogue à celui de la précipitation de $Zn(OH)_2$; l'autre particulier à la précipitation de l'alumine.

Si nous insistons particulièrement sur le mécanisme de la formation des hydroxydes, c'est que la silice accompagne toujours l'hydroxyde dans sa précipitation (chapitre II, paragraphe I). Dans certains cas (Mg^{2+}), la coprécipitation s'effectue avec formation de produits cristallisés.

Mais on notera aussi que cette coprécipitation peut se situer dans un domaine de pH où $Mg(OH)_2$ ne peut exister (chapitre II, paragraphe I). Pourtant, le produit obtenu présente des bandes de diffraction des rayons X d'un réseau croisé du type phyllite T.O.T. Du point de vue chimique, le domaine de formation de ce produit se confond avec celui des sels basiques. Il n'est donc pas exclu qu'il existe une certaine analogie de formation entre les sels basiques et les silicates phylliteux. Ce fait nous conduit à étudier les sels basiques.

D. — SELS BASIQUES

a) *Formation.*

Dans l'exemple de la précipitation de l'hydroxyde de zinc, nous avons rencontré le cation complexe $[Zn(H_2O)_3\ OH]^+$ au sein de la solution avant la précipitation de $Zn(OH)_2$. Ce cation présente une grande stabilité. Mis en présence d'un anion convenable (Cl^-, par exemple), il se combine et se dépose sous forme d'oxychlorure. Mais très souvent la précipitation du sel basique et de l'hydroxyde s'effectue simultanément de sorte que le dépôt du sel basique passe inaperçu. Ceci se produit surtout en opérant rapidement.

Déjà en 1888, André avait préparé un oxychlorure de zinc par addition d'oxyde ou d'hydroxyde de zinc à une solution de chlorure. On connait actuellement un grand nombre de sels basiques, spécialement les oxychlorures.

Feitknecht (1961) a étudié en détail ces composés contenant des cations bivalents. Il donne les méthodes de préparation et les structures cristallines.

b) *Structure.*

D'après Feitknecht (1961), les oxychlorures de métaux divalents (MeOH)Cl possèdent une structure analogue à celle de l'hydroxyde de magnésium (brucite); structure formée par l'empilement de feuillets parallèles. Chacun de ces feuillets est composé de 3 plans; les ions hydroxyles entourant octaédriquement le cation Mg.

Dans l'oxychlorure la moitié des ions OH^- est remplacée par des ions Cl^-. Les anions hydroxyles et chlorures sont répartis sur les deux couches entourant celle du cation tant que le rayon de ce dernier reste inférieur à 0,80 Å. Pour un rayon supérieur, les ions OH^- et Cl^- se séparent en deux couches distinctes. La coordinence reste toujours égale à 6 quel que soit le cation.

L'oxychlorure et l'oxyiodure d'aluminium cristallisent d'une manière voisine. Le réseau contient des feuillets parallèles simples, deux à deux superposables par translation le long de l'axe Oz (Rouxel, 1959; Hagenmuller, Rouxel et David, 1961). Il y a trois couches parallèles : une d'oxygène, une d'aluminium et la dernière de chlore (ou d'iode). L'aluminium a pour coordinence 6.

Lorsqu'on sait que le grand obstacle dans la synthèse des argiles est la formation d'une couche octaédrique du type « brucite », on est frappé par l'analogie de structure entre les sels basiques et l'hydroxyde de magnésium. Il suffirait de remplacer les ions Cl^- de l'oxychlorure de magnésium par des ions siliciques pour trouver la structure des phyllites magnésiennes. Les argiles seraient tout simplement des sels basiques avec la silice comme anion.

Notre hypothèse permet d'expliquer toutes les synthèses d'argiles réalisées jusqu'à ce jour. Hénin et Caillère (1961) par d'autres raisonnements étaient arrivés à considérer également les minéraux argileux comme des sels basiques.

III. — ANALOGIE DE LA FORMATION DES ARGILES ET DES SELS BASIQUES

Si notre hypothèse se révélait correcte, les conditions de formation des phyllites et celles des sels basiques seraient les mêmes. Par conséquent, tout le problème revient à la présence ou l'absence de cations complexes basiques en solution.

Les ions complexes nécessaires à la formation des sels basiques n'existent que dans le domaine de pH intermédiaire entre celui de l'ion hydraté et celui de la précipitation de l'hydroxyde. Suivant le cation considéré, ce domaine de pH peut être large ou inexistant.

Pour les cations bivalents, il est en général assez étendu. Aussi est-il relativement facile d'en obtenir les sels basiques correspondants.

L'hydrolyse d'une solution de $ZnCl_2$ (Guiter et Anouar, 1946) ou d'une solution de $MgCl_2$ (Walter-Lévy et Bianco, 1951) fournit les oxychlorures correspondants. De même par addition d'une quantité suffisante d'ammoniaque à des solutions de chlorures de nickel (André, 1887), de cobalt (Habermann, 1884), de fer (Solorouts et Mirova, 1940), on précipite des corps dont la composition correspond à celle des oxychlorures. Rappelons qu'il existe d'autre part, un grand nombre de sels basiques du cuivre; citons par exemple l'atacamite naturelle (Sabatier, 1897).

S'il est relativement facile de préparer des sels basiques des cations Zn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Co^{2+}, il doit être également possible d'obtenir les sels basiques silicatés correspondants, c'est-à-dire les phyllites : c'est ce qui a été fait par Hénin, Caillère et collaborateurs (1953, 1954, 1955, 1956, 1958, 1959, 1960). L'échec enregistré par ces auteurs dans la synthèse des phyllites alumineuses provient simplement de la difficulté d'obtenir les sels basiques de l'aluminium.

En effet pour préparer ces sels, il faut opérer dans des conditions de température élevée. Schäfer, Wittig et Wilborn (1958), Hagenmuller et Rouxel (1960) obtiennent l'oxychlorure par voie sèche à 320°C. En milieu aqueux, il faut faire agir pendant plusieurs jours l'hydroxyde d'aluminium (Walter-Lévy et Breuil, 1957) ou d'aluminium métallique (Treadwell, 1932) sur des solutions de chlorure en ébullition. Dans de telles conditions de température, *on élimine la couche d'eau d'hydratation de l'ion Al^{3+}, ce qui permet aux ions basiques de se former.*

Par contre, pour créer des ions basiques de l'aluminium en solution à température ordinaire, il faut utiliser un artifice pour éliminer les molécules d'eau d'hydratation.

IV. — FORMATION DES IONS BASIQUES DE L'ALUMINIUM. SYNTHÈSE DE LA KAOLINITE

Les solutions de sels d'aluminium contiennent une très faible quantité d'ions basiques. En solution diluée, seul l'ion $[Al(H_2O)_5\,OH]^{++}$ a pu être mis en évidence (Jander, 1930, 1932, 1936; Heukeshoven, 1933; Brönsted et Volqvartz, 1928). Ces chercheurs ont calculé la constante d'équilibre de la réaction :

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + OH^- \rightleftarrows [Al(H_2O)_5\,OH]^{2+} + H_2O$$

Elle est de l'ordre de 10^{-5}. Lacroix (1949) a montré que la concentration en ions $[Al(H_2O)_5\,OH]^{++}$ est égal à $10^{-7,8}$ iongrammes par litre lorsqu'on alcalinise une solution $AlCl_3$ 0,1 M jusqu'à pH 6; la majeure quantité de l'aluminium métallique étant bien entendu sous forme d'alumine insoluble. Lorsque la concentration initiale en $AlCl_3$ dépasse 0,01 mole par litre, il se superpose un phénomène de polymérisation de l'ion basique (Geloso et Faucherre, 1948; Faucherre, 1948).

En définitive la faible quantité de sel basique qui pourrait précipiter sera noyée dans la masse de l'hydroxyde. En présence de silice, le sel basique correspondant, l'argile, sera également difficile, voir même impossible, à mettre en évidence. L'expérience le prouve d'ailleurs amplement (chapitre II, paragraphe II_B).

Pourtant, le mécanisme de la formation des argiles alumineuses doit rester analogue à celui des argiles magnésiennes.

En utilisant l'anion complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$, *nous avons favorisé la formation d'ions basiques* en solution et, chose importante, *éliminé la couche d'eau d'hydratation autour de l'ion* Al^{3+}.

Lorsqu'on ajoute de la soude à une solution diluée de $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$, il se forme des ions basiques oxaliques de l'aluminium en concentration notable, principalement l'ion

$$[Al(C_2O_4)_2\,(OH)\,(H_2O]^{2-}$$

(Rosenheim, 1896). Les sels de cet anion complexe sont très stables; on connaît en particulier le sel de sodium et de baryum (Burrows et Lander, 1931).

En ajoutant une certaine quantité de $CaCl_2$ à la solution ($4 < pH < 6$), on détruit cet anion par précipitation d'oxalate de calcium. En même temps, on libère des cations complexes basiques de l'aluminium $[Al(OH)\,(H_2O)_5]^{2+}$ en nombre considérable :

$$[Al(C_2O_4)_2(OH)\,(H_2O)]^{2-} + 2\,Ca^{++} + 4\,H_2O \rightarrow [Al(OH)\,(H_2O)_5]^{2+} + 2\,CaC_2O_4$$

Si au lieu d'opérer en solution aqueuse pure, on effectue cette décomposition dans une solution initialement saturée en silice monomoléculaire, il précipitera un sel basique silicaté : dans nos essais, c'était le kaolin.

En fait, notre hypothèse attribuant à la genèse des argiles des conditions de formation de sels basiques n'est vérifiée que par l'obtention d'un produit cristallisé voisin de la kaolinite lorsqu'on opère avec le complexe trioxalique de l'aluminium. D'ailleurs le rôle de cet ion $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ est multiple; il a été utilisé pour :

1. Favoriser la formation d'ions basiques;
2. Conférer à l'aluminium une coordinance 6;
3. Eviter l'hydratation de l'ion aluminium;
4. Déplacer le pH de coprécipitation silice-alumine vers des pH voisins de 7.

Il est difficile de décider quel est le facteur le plus important, car ils sont tous liés. Notre hypothèse n'est qu'une image mettant l'accent sur les quatre points précédents.

C'est pour confirmer cette hypothèse sur la formation chimique des argiles que nous avons effectué des essais de synthèse avec Ga^{3+}. Normalement le gallium, homologue supérieur de l'aluminium, devrait se comporter comme Al vis-à-vis de la silice. Paradoxalement, le gallium réagit facilement avec la silice monomère pour donner des phyllites gallifères (chapitre II, paragraphe II_C). Ce fait n'est pas surprenant puisque le gallium est plus gros (rayon ionique 0,62 Å) et qu'il donne facilement des sels basiques.

Lecocq de Boisbaudran en 1876, avait déjà montré que les solutions neutres ou peu acides de chlorure de gallium trivalent, se troublent spontanément avec précipitation d'oxychlorure. D'autres auteurs (Willard et Fogg, 1937; Ivanov-Emin et Rabovik, 1944) ont observé la précipi-

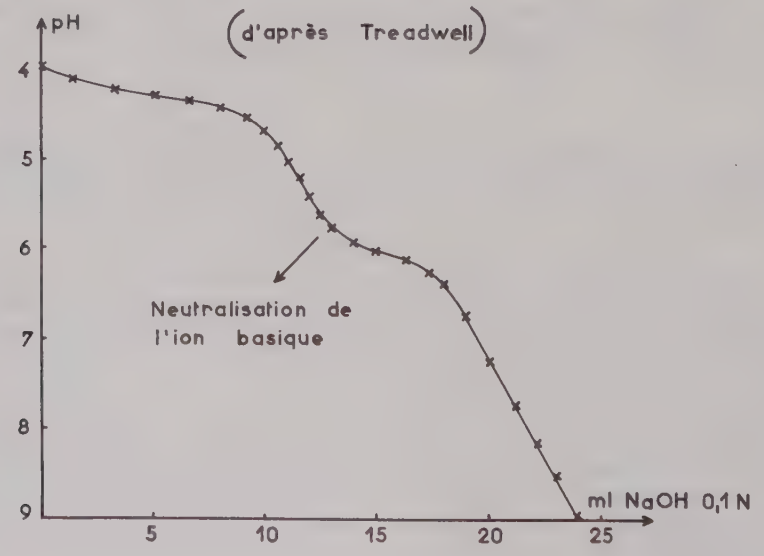


Fig. III_1. — Courbe de neutralisation d'une solution d'oxychlorure 0,1 M.

tation de sels basiques du gallium. D'après LACROIX (1949), pour des solutions diluées (0,06 M) le domaine d'existence de l'ion $[Ga(OH)_2]+$ se situe entre pH 2 et 3,5. Lorsqu'on amène une solution de Ga^{3+} à une telle valeur de pH, un sel basique précipite; en présence de silice, c'est le silicate basique c'est-à-dire une phyllite.

Les résultats d'autres auteurs confirment notre point de vue. Ainsi GASTUCHE (1962) a pu obtenir en milieu acide la gibbsite, alumine cristallisée à couches octaédriques superposées, par dialyse d'un gel d'aluminium contenu dans une membrane cellulosique. La technique utlisée se rapproche de celle signalée en 1961 par DEKEYSER. Le fait important à notre avis est la valeur à peu près constante du pH de l'eau du compartiment extérieur, producteur de gibbsite. Cette valeur (5,2 à 5,4) correspond au domaine de *coexistence de l'alumine et des ions basiques* $[Al(OH)_2]+$. C'est aux environs de ces pH qu'a lieu la neutralisation de l'oxychlorure d'aluminium (figure III_1 et TREADWELL, 1932). On peut admettre qu'à ces pH, l'alumine amorphe est en équilibre avec des ions basiques d'aluminium qui engendrent l'alumine cristallisée.

V. — ESQUISSE DE LA FORMATION DES MINÉRAUX ARGILEUX

Les meilleures conditions de formation des argiles sont les suivantes :

1. La solution de silice doit être monomoléculaire ou faiblement polymérisée;
2. La solution doit contenir en outre des cations susceptibles de former des sels basiques;
3. Son pH sera légèrement inférieur à celui de la précipitation de l'hydroxyde (domaine d'existence des ions basiques).

La formation des argiles revient à une réaction chimique normale. On peut considérer les argiles comme des sels basiques dont l'anion (autres que les OH^-) constitue la couche tétraédrique et le cation (plus les oxygènes) la couche octaédrique.

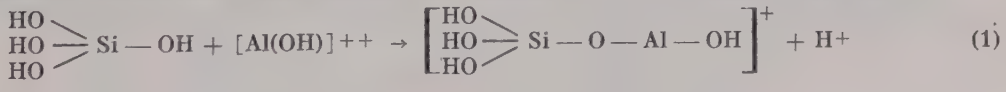
A. — RÉACTIONS INITIALES AVEC FORMATION DE « MONOMÈRES »

Dans les paragraphes précédents nous avons surtout mis l'accent sur le caractère de sels basiques des argiles. Il nous reste maintenant à expliciter ces résultats en donnant un schéma de formation des feuillets argileux à l'aide de réactions chimiques.

En considérant la molécule $Si(OH)_4$ comme un acide faible, on peut admettre qu'un groupe silanol $\geqslant$ Si-OH réagisse avec un cation basique. Naturellement, il faut se situer à un pH tel que cette acidité puisse se manifester. Il se formerait ainsi des ensembles appelés « monomères » qui en se polymérisant peuvent donner naissance à des feuillets phylliteux. La forme et les conditions de formation de ces « monomères » dépendra évidemment du type de cation utilisé.

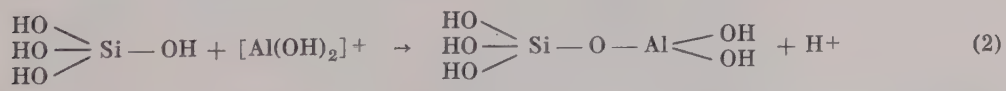
1. Aluminium.

Les deux ions $[Al(OH)_2]+$ et $[Al(OH)]++$ peuvent exister dans des domaines de pH différents. On peut imaginer qu'ils peuvent réagir avec les molécules de silice de la manière suivante :



(1)

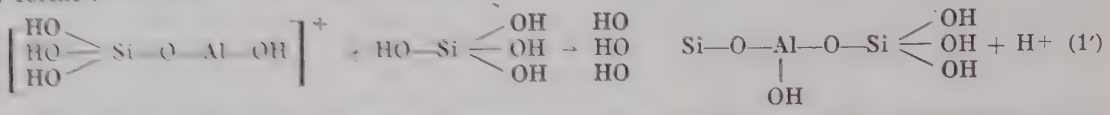
et



(2)

ILER (1955) signale des réactions analogues avec des ions basiques du fer^{III}, $[Fe(OH)]^{2+}$. On remarque que dans toutes ces combinaisons, il y a libération de protons provoquant une diminution du pH. Ces variations de pH ont été effectivement observées dans nos essais de synthèse (chapitre II, paragraphe II_A et II_B).

Mais la réaction (1) n'est pas terminée : une deuxième molécule $Si(OH)_4$ peut réagir avec l'ion formé :

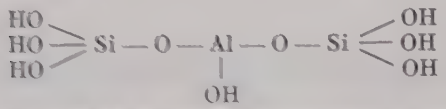


En définitive, suivant les conditions expérimentales, les deux sortes de « monomères » (1') et (2) peuvent précipiter au sein de la solution de silice.

On retrouve ainsi des associations d'ions imaginées par Hénin et Caillère (1961) pour rendre compte du mécanisme de formation des phyllites.

constituerait l'élément T.O. (O Si O R OH)

et


l'élément T.O.T. (O Si O R O Si O).

Ces éléments en se polymérisant peuvent donner des argiles (phyllites) (voir paragraphe B).

Remarques : Lors de la formation d'un élément T.O., on élimine pour 1 atome d'aluminium, un proton H+. Pour l'élémnt T.O.T., on élimine le double.

A quantité égale d'ions Al, l'élément T.O.T. exige pour sa formation une neutralisation du double des protons. Ce fait est en accord avec les constatations expérimentales. Les phyllites alumineuses T.O. se forment à un pH plus bas que les phyllites T.O.T.

2. Magnésium.

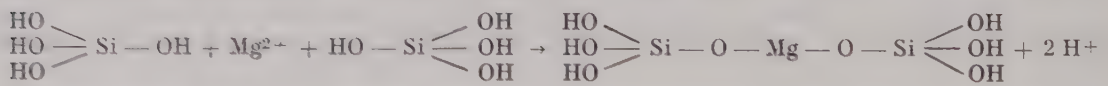
La neutralisation de l'ion Mg^{2+} en solution passe par les stades suivants :

$$[Mg(H_2O)_6]^{++} + OH^- \rightarrow [Mg(OH)(H_2O)_5]^+ + H^+$$

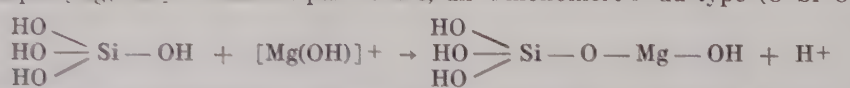
et

$$[Mg(OH)(H_2O)_5]^+ + OH^- \rightarrow [Mg(OH)_2(H_2O)_4] + H^+$$

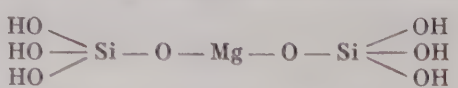
Il n'apparaît donc qu'un ion basique. Mais contrairement à Al^{3+}, Mg^{2+} possède un caractère basique accentué et il existe en solution jusqu'à des pH suffisamment élevés pour voir apparaître le caractère acide de $Si(OH)_4$. Mg^{2+} peut donc réagir directement avec les groupes silanols ($\geqslant Si - OH$) des molécules de silice pour donner un « monomère » de la forme (O Si O R O Si O).



L'ion basique $[Mg(OH)]^+$ donnera par contre, un « monomère » du type (O Si O R OH).



En définitive, trois « monomères » différents peuvent exister en solution alcaline. Ce sont par ordre de pH croissant :



et

$$HO - Mg - OH$$

On peut en effet, admettre que la molécule d'hydroxyde cristallisée puisse jouer un rôle dans la constitution des feuillets.

B. — POLYMÉRISATION ET FORMATION DES FEUILLETS ARGILEUX

1. Aluminium.

Nous donnerons une image forcément grossière, mais possible de la formation des feuillets argileux.

La juxtaposition de « monomères » $\begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\!\!\rangle\, Si - O - Al \langle\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ conduirait à la formation de feuillets tétraèdre-octaèdre. L'élimination d'eau entre les groupements hydroxyles liés à l'atome de

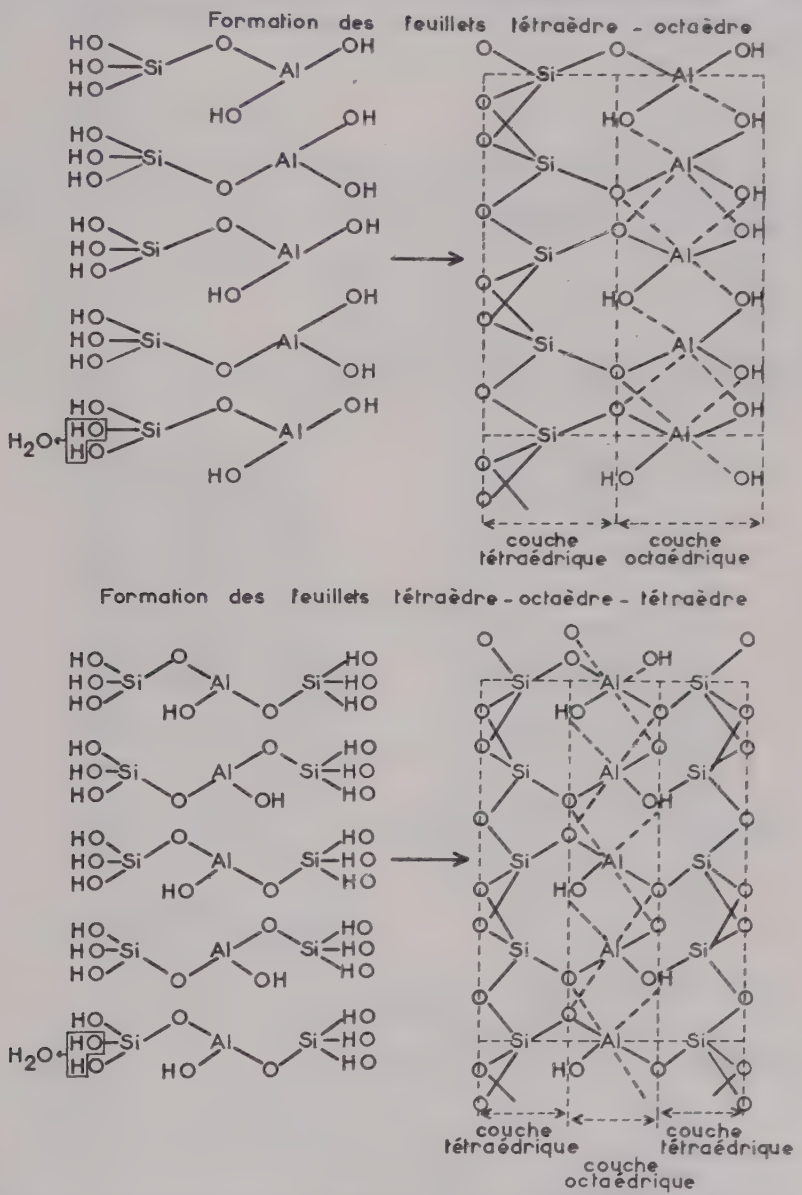
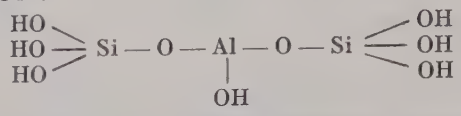


FIG. III$_2$. — Formation des feuillets tétraèdre-octaèdre et tétraèdre-octaèdre-tétraèdre alumineux.

silicium produirait la couche tétraédrique (figure III_2). Il suffirait d'un réarrangement des OH^- autour des Al pour former la couche octaédrique.

La formation des feuillets tétraèdre-octaèdre-tétraèdre suivrait un mécanisme analogue en partant de l'autre « monomère » :



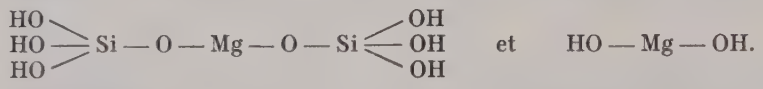
(figure III_2).

Notons toutefois que la formation des feuillets tétraèdre-octaèdre devient ainsi une fonction de l'existence du cation $[Al(OH)_2]+$. Or seul l'ion $[Al(OH)]++$ a pu être mis en évidence formellement. Treadwell et Zürcher (1932) indiquent toutefois la présence des deux ions au sein des solutions de chlorures basiques. En établissant cette esquisse nous nous sommes forcément ralliés à leur point de vue.

2. Magnésium.

La structure du feuillet argileux magnésien dépend des conditions opératoires.

— Lorsqu'on ajoute très rapidement un alcali à une solution de sel magnésium (pH élevé), les ions basiques $[Mg(OH)]+$ n'ont guère le temps de se former. Seuls les « monomères » suivants précipiteront :



L'association alternante de ces deux sortes de « monomères » donnerait une amorce de structure de phyllites T.O.T. magnésiennes (figure III_3).

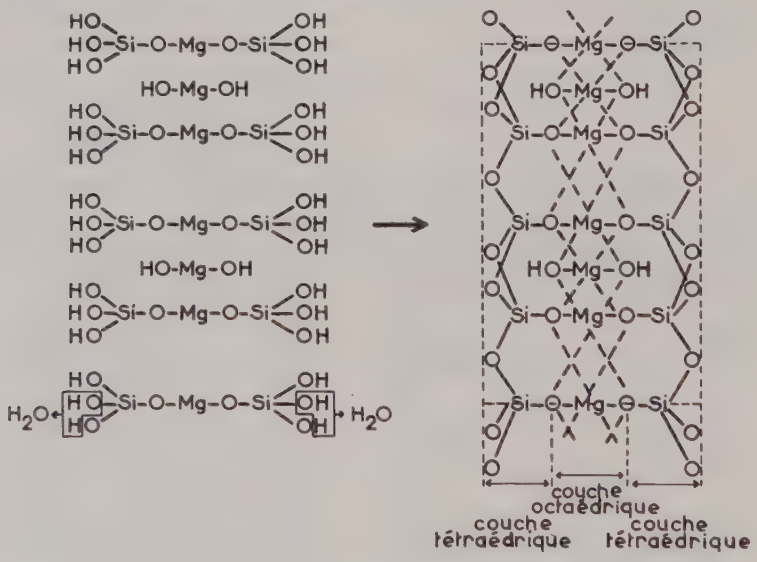
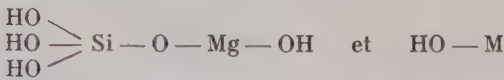


Fig. III_3. — Formation de feuillets tétraèdre-octaèdre-tétraèdre magnésiens.

— En milieu très alcalin et en présence d'hydroxyde, les seuls « monomères » existant en solution seront :



Dans ces conditions, il se formerait surtout des feuillets phylliteux à structure tétraèdre-octaèdre (figure III_4).

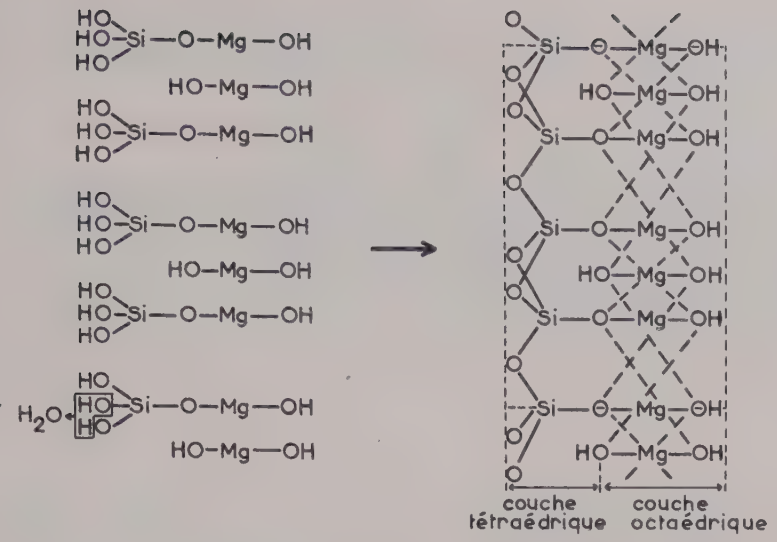


FIG. III$_4$. — Formation de feuillets tétraèdre-octaèdre magnésiens.

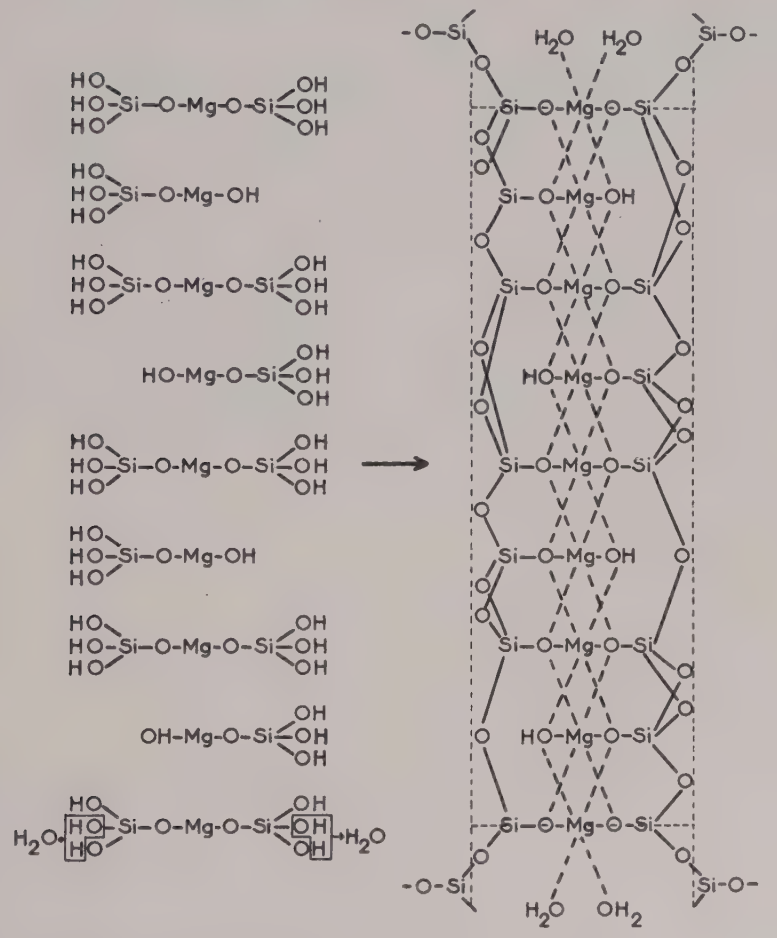
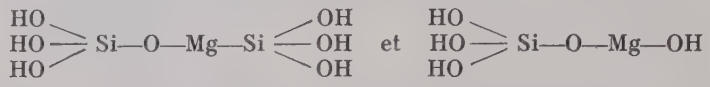


FIG. III$_5$. — Formation d'une unité de structure du réseau de la sépiolite.

— Enfin lorsqu'on se place à un pH très légèrement inférieur au pH de précipitation de l'hydroxyde, pour un temps de contact suffisamment long, il se formera essentiellement les « monomères » :



Leur juxtaposition permettrait d'envisager la constitution d'unités de structure du réseau à « lattes » de la sépiolite (fig. III_5). Toutefois, la structure ainsi obtenue diffère profondément de celle du réseau préconisé. Les atomes de silicium sont notamment tous décalés les uns par rapport aux autres. Quant à la formation elle-même de ces « lattes » par interruption du réseau plan, aucune explication valable ne peut être fournie.

Rappelons une fois de plus que ces différentes représentations ne constituent que des images. Leur unique but est de jeter quelque lumière sur un problème particulièrement confus.

CONCLUSION

Il semble prétentieux de tirer des conclusions de ce travail. Nous allons néanmoins essayer de le faire.

Les résultats obtenus, comparés et complètés par d'autres chercheurs, nous permettent d'affirmer que *les silicates argileux peuvent prendre naissance à partir de particules en solutions : molécules $Si(OH)_4$ et cations métalliques.*

Les argiles trioctaédriques (magnésiennes) se forment très facilement à la température et à la pression ordinaire par simple mélange de ces composés à l'état de dilution extrême à condition que le pH du milieu soit favorable. La meilleure preuve en est la synthèse de la sépiolite.

Les argiles dioctaédriques essentiellement alumineuses (kaolinite) s'obtiennent de la même manière à condition d'introduire l'aluminium sous forme d'un ion complexe (anion complexe oxalique de l'aluminium) : $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$. On devient ainsi maître du pH de précipitation et il semble bien prouvé que les ions qui participent à l'édification de la kaolinite soient des ions basiques du type $[Al(OH)]^{++}$ et $[Al(OH_2)]^{+}$.

Notre travail a donc consisté à montrer que les argiles ne sont rien d'autres que *des sels basiques* (du type Feitknecht), *mais silicatés de certains cations.*

On peut également affirmer que les réactions de formation de ces argiles se font en plusieurs étapes.

Puisqu'on part de particules isolées Mg^{++}, $[Al(OH)]^{++}$, $[Al(OH)_2]^{+}$ et $Si(OH)_4$, il se formera d'abord un ion monomère du type (O Si O R OH), R étant un cation. Dans une étape ultérieure, interviendrait alors la polymérisation.

Nos résultats ne permettent d'entrevoir que la première phase de cette formation; ils ne jettent malheureusement encore aucune lueur sur la seconde.

ANNEXE

MÉTHODES ET TECHNIQUES D'ANALYSE DES PRODUITS DE SYNTHÈSE

Le contrôle minéralogique de nos produits a été effectué par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle, micrographie et diffraction électronique, analyse spectroscopique infrarouge et analyse chimique. Nos résultats ont été confrontés avec ceux indiqués dans la littérature.

A. — EXAMEN DES PRODUITS PAR DES MÉTHODES PHYSIQUES

1. — DIFFRACTION DES RAYONS X

On applique aux minéraux argileux la méthode mise au point par DEBYE-SCHERRER : la méthode des poudres (GUINIER, 1956).

On sait que les phyllites sont caractérisées par la période de translation suivant la normale aux feuillets. Cette période est en rapport avec la première raie de diffraction de la série (OO l). Elle varie entre 7 et 20 Å et quelquefois même au-delà de 20 Å.

Nous avons utilisé une chambre circulaire Beaudouin de 240 mm de circonférence permettant d'enregistrer des raies jusqu'à 10 Å. Le rayonnement utilisé est celui de la raie K_α du cuivre. La substance à examiner est agglomérée à l'aide de colle seccotine et on forme un bâtonnet sans aucun support.

Les diagrammes enregistrés permettent de calculer les équidistances (d_{hkl}) des familles de plans réticulaires des cristaux. On peut ainsi préciser la structure cristalline du produit et en même temps déceler d'éventuelles substances étrangères à condition que leur concentration soit suffisante dans le produit.

2. — ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Le principe de l'analyse thermique différentielle consiste à mesurer au cours du chauffage la différence de température entre le produit étudié et une substance étalon ne présentant pas d'anomalies thermiques dans le domaine de température considéré (MACKENZIE, 1957; SMOTHERS & CHIANG, 1958).

Lorsqu'on chauffe une phyllite jusqu'à 1 100 °C, elle subit un certain nombre de transformations dues au départ de l'eau adsorbée, au départ des hydroxyles de constitution et à un

phénomène de recristallisation aux environs de 1 000 °C. Toutes ces transformations peuvent être facilement suivies par l'analyse thermique différentielle.

L'appareil utilisé est celui de Saladin-Le Châtelier dans lequel on enregistre sur une plaque photographique la différence de température en fonction de la température de l'étalon (alumine calcinée). Celle-ci s'élève linéairement en fonction du temps (1 100 °C en 90 minutes).

3. — MICROGRAPHIE ET DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE

L'emploi du microscope électronique permet de déterminer la forme et la grandeur des cristaux de phyllites. De très nombreux auteurs ont constitué des « atlas » des argiles les plus typiques, prélevées à l'état d'échantillons purs, susceptibles de servir de référence. L'étude du faciès des cristaux par micrographie électronique permet donc l'identification d'une argile (MAGNAN, 1961).

Par contre, l'identification par microdiffraction reste délicate et encore peu développée. Les microcristaux de phyllites sont posés plus ou moins à plat sur le film support. En fait, les particules ne sont pas rigoureusement orientées perpendiculairement au faisceau d'électrons, de sorte que les indices des taches observées peuvent être, soit *hk0*, soit *hkl*.

Comme d'autre part, les paramètres *a* et *b* d'une phyllite varient très peu d'une espèce à l'autre, il est très difficile d'exploiter de tels diagrammes.

Les produits ont été observés avec le microscope électronique O.P.L. de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse. Les conditions d'observation variaient suivant la nature du produit à examiner. Pour l'observation de la kaolinite synthétique, le microscope présentait les caractéristiques suivantes :

— tension ..... 50 KV
— diaphragme du condenseur ..... 100 μ
— diaphragme de l'objectif ..... 25 μ

La tension, par contre, a été augmentée à 100 KV pour l'observation des échantillons de sépiolite synthétique.

Préparation des échantillons.

Les produits finement broyés sont dispersés dans de l'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque. Une goutte de la suspension est prélevée et déposée sur une grille porte-objet à membrane support de carbone. L'ensemble est ensuite séché avant d'être observé.

4. — ANALYSE SPECTROSCOPIQUE INFRA-ROUGE

La spectroscopie infra-rouge est une technique d'application récente dans le domaine d'étude des minéraux argileux.

On sait que les atomes et les molécules sont continuellement en vibration avec des fréquences se plaçant dans le domaine de celles de l'infra-rouge (10^{13} à 10^{14} cycles/sec.).

Les radiations infra-rouge incidentes sont absorbées entièrement ou en partie par interaction avec les atomes en vibration. De nombreux auteurs ont publié les spectres des minéraux argileux les plus caractéristiques. Dans le domaine des argiles la spectroscopie infra-rouge se limite actuellement à l'identification d'un minéral inconnu par comparaison de son spectre avec ceux des minéraux de référence.

Trois domaines spectraux sont particulièrement étudiés :

a) les vibrations de valance OH entre 2,6 et 3,5 μ
b) les vibrations de déformation angulaire de la molécule d'eau aux alentours de 6,1 μ
c) la vibration de déformation $M^{VI} — O — H$ dans la région de 10,5 à 11 μ.

Dans notre étude nous avons appliqué la méthode pour la détermination de la nature et du degré de cristallinité de nos produits de synthèse. Les spectres enregistrés ont été comparés à ceux de minéraux naturels.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infra-rouge Perkin-Elmer 21 à double faisceau et

prisme en NaCl. L'échantillon broyé est mélangé à de l'huile « Nujol » de façon à former une pâte que l'on étend entre 2 pastilles de NaCl. On emploie cette huile pour sa bonne viscosité et son spectre relativement simple.

Conditions d'enregistrement.

Prisme	NaCl	Vitesse	2 unités/micron
Résolution	927	Suppression	10
Gain	6,2	Echelle	5 cm/micron

B. — ANALYSE DES SOLUTIONS. — DOSAGES CHIMIQUES

La mise en solution pour l'analyse chimique des éléments s'effectue sur deux fractions différentes (Riley, 1958) :

a) la première fraction subit une attaque alcaline pour le dosage de la silice
b) la deuxième fraction est attaquée par les acides fluorhydrique et perchlorique en vue du dosage des autres éléments sauf Si.

a) ATTAQUE ALCALINE

Prendre 100 mg d'échantillon, ajouter 1,5 g NaOH dans un creuset en argent (de préférence employer de la soude en pastilles conservée dans une bouteille en polyéthylène); ayant couvert le creuset, le mettre dans un four à 800° - 850 °C pendant 5 minutes. Laisser refroidir. Ajouter à peu près 20 ml d'eau distillée, agiter et chauffer doucement; après dissolution transvaser dans un ballon jaugé d'un litre contenant déjà 200 ml d'eau distillée et 20 ml d'acide sulfurique 2,5 N. Ce dernier doit protéger le verre du ballon contre l'attaque de la solution alcaline. Il est indiqué de rincer plusieurs fois le creuset. Ajouter encore 5 ml d'acide sulfurique 2,5 N et ramener à un litre. Transvaser tout de suite dans une bouteille en polyéthylène.

Tout matériel utilisé pour garder ou transvaser cette solution doit être en polyéthylène. La solution est alors prête pour le dosage de la silice (chapitre I).

b) ATTAQUE FLUORHYDRIQUE ET PERCHLORIQUE

Pour mettre en solution les différents éléments d'un silicate, on utilise l'attaque suivante :

Peser 100 mg de l'échantillon dans un creuset en platine, ajouter 1 ml d'acide perchlorique et 5 ml d'acide fluorhydrique. Recouvrir et chauffer au bain-marie pendant 24 heures.

Enlever le couvercle et évaporer HF au bain-marie; lorsqu'il n'y a plus de fumées, chauffer sur une plaque d'amiante pour éliminer $HClO_4$ sans aller jusqu'à sec. Ajouter 0,5 ml $HClO_4$ et évaporer. Puis ajouter encore 0,5 ml $HClO_4$ et de l'eau permutée; chauffer doucement le creuset ouvert et triturer de temps à autre le résidu avec un fil de platine.

Transvaser le tout dans un erlenmeyer de 100 ml, ajouter 50 ml d'eau permutée et faire bouillir jusqu'à dissolution complète. Transvaser dans un ballon jaugé de 100 ml et ajuster avec de l'eau permutée.

Cette solution contient tous les éléments du silicate sauf Si. Elle servira au dosage de Al^{3+}, Mg^{2+}, des alcalins ...

Remarques :

Il est préférable d'effectuer le dosage des alcalins le plus tôt possible pour éviter la dissolution lente des alcalins du verre.

1. Dosage de la silice.

La méthode de dosage de la silice a été entièrement décrite et discutée dans le chapitre I.

2. Dosage de l'aluminium.

Un grand nombre de colorants donnent avec Al^{3+} des colorations à pH convenables (CHARLOT, 1961). Nous avons choisi le dosage colorimétrique de l'oxinate d'aluminium dans le chloroforme et nous l'avons mis au point pour pouvoir doser 1 µg de Al^{3+} dans 50 ml de solution.

PRINCIPE : L'oxinate d'aluminium est jaune en solution dans le chloroforme. La coloration est peu sensible à l'œil, mais l'adsorption est notable dans le violet (3 890 Å).

MÉTHODE : a) *Réactifs*

On prépare les solutions suivantes :
— solution d'oxine (8-Hydroxyquinoléine) dans le chloroforme (2 g/100 ml)
— solution de cyanure à 13 %
— solution de sulfite de sodium à 20 %
— solution d'acide tartrique à 10 %
— solution d'eau oxygénée à 10 volumes
— une solution étalon de Al^{3+} obtenue par dissolution de 1 g d'aluminium 99,9 % dans de l'acide chlorhydrique.

b) *Mode opératoire :*

A 25 ml de solution peu acide contenant 10 à 150 µg de Al^{3+} ajouter 2 ml d'acide tartrique et 1 ml d'eau oxygénée. Attendre 5 minutes. Ajouter 5 ml de sulfite. Attendre 3 minutes. Ajouter 10 ml de solution de cyanure et chauffer à 70-80 °C. Refroidir vers 25 °C. Ajouter 2 g de nitrate d'ammonium et ajuster le pH à $8{,}9 \pm 0{,}3$ par de l'ammoniaque ou de l'acide chlorhydrique. Transférer la solution dans une ampoule à décanter et ajouter 5 ml de solution d'oxine dans le chloroforme. Agiter 2 minutes et laisser décanter. La phase organique est recueillie dans une fiole jaugée de 50 ml. Extraire encore 3 fois. Amener à 50 ml avec du chloroforme.

c) Le dosage des solutions s'effectue au spectrophotomètre Jobin-Yvon. Il est rapide et une précision du microgramme est atteinte. La méthode est excellente et permet une bonne séparation de Al^{3+} en milieu complexant.

3. Dosage des alcalins Na^+, Li^+ et K^+.

Nous avons utilisé la spectrophotométrie de flamme.

La méthode est rapide et assez précise. C'est la meilleure méthode lorsqu'on veut doser les alcalins en mélange (CHARLOT, 1961).

PRINCIPE : Le spectre de flamme dans laquelle on vaporise une solution d'un ion alcalin présente en plus d'un fond contenu, une série de raies d'émission caractéristiques de l'élément.

On isole au moyen d'un monochromateur la raie la plus représentative du corps à doser en fonction de sa concentration : la variation d'intensité de cette radiation permet alors un dosage.

MÉTHODE : a) *Réactifs*
— une solution étalon de chlorure alcalin 0,01 N
— une solution de déprimant (nitrate d'ammonium à 5 %).

b) *Réglage de l'appareil*

On utilise le spectrophotomètre Jobin-Yvon (flamme oxyacétylénique). Le réglage pour le dosage des différents alcalins se fait comme il est décrit ci-dessous.

	Cellule	Longueur d'onde en angströms	Fente (en microns) (largeur)	Sensibilité en microgrammes	Précision
Li^+	Cs	6 710	270	0,05	± 1 %
Na^+	Sb	5 890	20	0,2	± 5 %
K^+	Cs	7 700	20	0,35	± 3 %

c) *Mode opératoire :*

Pour préparer les solutions à analyser, introduire dans un ballon de 100 ml, x ml de la solution à étudier ($1 < x < 15$ ml) et ajuster avec le déprimant.

La densité optique de la solution inconnue permet de passer à la concentration à l'aide d'une courbe d'étalonnage préalablement établie.

Remarques :

Les ions alcalins se gênent mutuellement en exaltant l'intensité des radiations émises.

L'addition du déprimant permet une évaluation à 2 % du lithium, sodium, potassium en solution commune à condition que les rapports pondéraux des éléments alcalins, interférant sur le dosage considéré soient :

— inférieurs ou égaux à 4 pour le lithium
— inférieurs ou égaux à 2 pour le potassium
— inférieurs ou égaux à 4 pour le sodium.

Au delà de ces limites, la précision diminue très rapidement.

4. Dosage du magnésium.

Nous avons choisi le dosage volumétrique du magnésium par l'éthylènediaminetétracétique (E.D.T.A.).

Principe : Le sel de sodium de l'acide éthylènediaminetétracétique forme un complexe stable avec le magnésium à pH 10 (Charlot, 1961).

Méthode : a) *Réactifs*

— *une solution étalon Mg^{2+} 0,01 M :* Dissoudre 40 mg de MgO (fraîchement calciné) dans le minimum d'HCL et diluer à 100 ml.
1 ml E.D.T.A. 0,01 M correspond à 0,2432 mg Mg.

— *une solution tampon (pH = 10) :* 70 g NH_4Cl dans 570 ml NH_4Cl concentré ($d = 0{,}90$) et diluer à 1 litre avec de l'eau distillée.

— *une solution E.D.T.A. 0,01 M :* dissoudre 3,722 g de produit dans 1 litre d'eau permutée. Conserver la solution dans une bouteille en polyéthylène.

— *Indicateur : Noir Eriochrome T :* Mélanger intimement 100 mg d'indicateur avec 10 g NaCl.

b) *Mode opératoire :*

A 20 ml de solution à doser environ 0,01 M en Mg^{2+}, ajouter 5 ml de tampon ammoniacal, un peu de Noir Eriochrome T. Ajouter goutte à goutte la solution E.D.T.A. 0,01 M jusqu'au virage de la solution du violet au bleu. Il est indispensable de vérifier le titre de la solution E.D.T.A. avant chaque dosage à l'aide de la solution étalon Mg 0,01 M.

c) Le dosage est surtout précis en absence d'ions Ca++. Les ions gênants sont :

— Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} (qui peuvent être complexés par le cyanure de potassium)
— Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+} qui se complexent avec la triéthanolamine.

Remarque :

La précision du dosage dépend de la dilution; les solutions à doser doivent être de l'ordre de 0,05 M à 0,01 M.

5. Dosage du gallium.

On utilise un dosage colorimétrique suffisamment sensible pour pouvoir doser le microgramme de Ga^{3+} en solution.

Principe : Colorimétrie du complexe chlorhydrique violet-rouge de la rhodamine B ($C_{28}H_{20}O_3N_2$) et du gallium dans le benzène à 5 500 Å (Onishi et Sandell, 1955).

Méthode : a) *Réactifs*

— solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %
— solution HCl 6 M : diluer deux fois HCl fumant R.P.
— solution rhodamine B (0,5 g dans 100 ml HCl 6 M)
— acide chlorhydrique R.P. ($d = 1{,}19$)
— benzène R.P.
— solution étalon Ga^{3+} : dissoudre 1,20 mg de gallium métallique dans HCl dilué et chaud.

b) *Mode opératoire :*

Introduire dans l'ordre dans une ampoule à décanter :
— x ml ($x \leqslant 4$) de solution $GaCl_3$ (0-12 µg Ga^{3+}/ml)
— (4-x) ml exactement d'eau distillée
— 1 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %
— 0,4 ml de solution de rhodamine B
— 5 ml d'HCl fumant R.P.
— 10 ml de benzène R.P.

Agiter pendant 1 minute. Laisser décanter. Retirer la phase aqueuse et un peu de benzène. Filtrer la phase benzénique sur coton de verre en rejetant les premières portions. Effectuer le dosage colorimétrique à 5 500 Å. Comparer à une courbe d'étalonnage.

Remarques :

L'acidité doit toujours être la même à la fin de l'opération. Le rapport des volumes des solutions aqueuse et benzénique doit être rigoureusement constant pour la reproductibilité des essais.

BIBLIOGRAPHIE

Alexander G. B. (1953). — The reaction of low molecular weight silicic acids with molybdic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, p. 5655-56.

Alexander G. B. (1953). — The preparation of monosilicic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, p. 2887.

Alexander G. B., Heston W. M. & Iler R. K. (1954). — The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.*, vol. 58, p. 453.

André G. (1882). — Action de certains oxydes sur les chlorures de zinc et de manganèse dissous. *C.R. Acad. Sc.*, vol. 106, p. 854.

André G. (1882). — Sur les oxychlorures de magnésium. *C.R. Acad. Sc.*, vol. 94, p. 444.

André G. (1883). — Sur les bromures ammoniacaux et les oxychlorures de zinc. *C.R. Acad. Sc.*, vol. 96, p. 703.

André G. (1887). — Sur les combinaisons ammoniacales des sels de nickel. *C.R. Acad. Sc.*, vol. 106, p. 936.

Archer H. F. & Kettle E. H. (1932). — *J. Patholog. Bacteriol.*, vol. 35, p. 395-405.

Baumann H. (1955). — Solubility of silica in water. *Beitr. Silikose Forsch.*, vol. 37, p. 45-71.

Behrmann A. S. & Gustafson H. (1940). — *Ind. Engg. Chem.*, vol. 32, p. 468-472.

Betz L. D., Noll C. A. & Maguire J. J. (1941). — *Ind. Engg. Chem.*, vol. 33, p. 814-820.

Betz W. H., Betz L. D. & Noll C. A. (1943). — Magnesium oxide hot process for silica removal of water. *C.A.*, 3541.

Bien G. S., Contois D. E. & Thomas W. H. (1959). — Silica in sediments. A symposium with discussion. *Soc. of econ. Paleontolog. and mineralog., Special Publication* n° 7, p. 20-35.

Biltz W. & Lehrer K. A. (1928). — Zur Aufklärung von Tonerdehydraten nach dem Ammoniak Extraktionsverfahren. *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 172, p. 292.

Bragg L. (1949). — The crystalline state. A general survey. G. Bell and Sons Ltd - London, vol. I.

Brindley G. W. (1951). — X-ray identification and crystal structures of clay minerals. The Mineralogical Society, London.

Brindley G. W. & De Kimpe C. (1961). — Attempted low-temperature synthesis of kaolin minerals. *Nature*, vol. 190, n° 4772, p. 254.

Brintzinger H. & Gutbier A. (1926). — Verhalten von Wasserglaslösungen bei der Schnelldialyse. *Z. anorg. Chem.*, vol. 159, p. 231-40.

Brintzinger H. & Troemer B. (1929). — Ein Beitrag zur Kenntnis der molekulardispersen Kieselsaüre. *Z. anorg. Chem.*, vol. 181, p. 237-248.

Brintzinger H. & Brintzinger W. (1931). — Zur Kenntnis der molekulardispersen gelösten Kieselsaüre und Titansaüre. *Z. anorg. Chem.*, vol. 196, p. 44-49.

Brönsted J. V. & Volqvartz K. Z. (1928). — Über die Saüredissoziation von Aquaionen. *Z. Physik. Chem.*, vol. 134, p. 97.

Brown G. (1961). — The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. The Mineralogical Society (Clay minerals group), London.

Burrows G. J. & Walker G. (1923). — The dissociation of certain oxalato-salts. *J. Chem. Soc.*, vol. 123, p. 2738.

Burrows G. J. & Lander K. H. (1931). — Alumino-oxalates. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, p. 3600.

Caillère S. (1933). — Sur une sépiolite fibreuse de Madagascar. *C.R. Acad. Sc.*, vol. 196, p. 416-418.

Caillère S. & Hénin S. (1948). — Sur la préparation et quelques caractères d'une série d'aluminates hydratés. *C.R. Acad. Sc.*, t. 226, p. 580.
Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. (1953). — Recherches sur la synthèse des minéraux argileux. *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, t. 76, p. 300-314.
Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. (1953). — Synthèse à basse température de phyllites ferrifères. *C.R. Acad. Sc.*, t. 237, p. 1724-1726.
Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. (1954). — Synthèse de quelques phyllites nickélifères. *C.R. Acad. Sc.*, t. 239, p. 1535-37.
Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. (1955). — Synthèse à basse température de quelques minéraux ferrifères (silicates et oxydes). *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, t. 78, p. 227-242.
Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. (1955). — Influence de la température sur la vitesse de formation de l'antigorite nickélifère. *C.R. Acad. Sc.*, t. 241, p. 810-812.
Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. (1956). — Etude expérimentale des mécanismes de la formation des antigorites nickélifères. *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, t. 79, p. 408-421.
Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. (1956). — Etude de quelques silicates nickélifères naturels et de synthèse. *Bull. Gr. Fr. des Argiles*, t. 12, p. 21-31.
Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. (1957). — Synthèse des minéraux argileux. *Bull. Gr. Fr. des Argiles*, t. 9, n° 4, p. 67-76.
Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. (1958). — Synthèse des argiles cobaltifères. *Clay min. Bull.*, vol. 3, n° 19, p. 232-238.
Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. (1959). — Essai de synthèse de phyllites manganésifères. *Bull. Gr. Fr. des Argiles*, t. 11, n° 6, p. 53-57.
Caillère S. & Hénin S. (1961). — Vues d'ensemble sur le problème de la synthèse des minéraux phylliteux à basse température. Genèse et Synthèse des Argiles. Coll. Int. du C.N.R.S.
Caillère S., Estéoule J. & Hénin S. (1962). — Préparation de silicates alumino-magnésiens à partir de gels. *C.R. Acad. Sc.*, t. 254, p. 2380-2382.
Charlot G. (1961). — Les méthodes de la chimie analytique. Masson & C^ie^ Editeurs, Paris.
Clarke F. W. (1924). — The data of geochemistry. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 770.
Correns C. W. (1939). — Die Entstehung der Gesteine. *In* Barth, Correns und Escola; Springer, Berlin.
Correns C. W. (1941). — Über die Löslichkeit von Kieselsaüre in schwach sauren und alkalischen Lösungen. *Chem. der Erde*, vol. 13, p. 92-96.
Darmois (1941). — *J. Phys. et radium*, vol. 2.
Dekeyser W. & Gillis E. (1961). — Expériences avec des gels de silice et d'alumine. Coll. Inter. du C.N.R.S. n° 105, Paris. Ed. du C.N.R.S.
De Kimpe C. & Gastuche M. C. (1960). — Synthesis of clay minerals at ordinary temperature and pressure. 7th Intern. Congress of Soil Science, Madison, Wisc. U.S.A.
Denny J. J., Robson W. D. & Irwin D. A. (1937). — *Canad. med. Assoc. J.*, vol. 37, p. 1-11.
Dienert F. & Vandenbulke F. (1923). — Sur le dosage de la silice dans les eaux. *C.R. Acad. Sc.*, t. 176, p. 1478.
Esquevin J. (1955). — Synthèse de montmorillonites zincifères. *C.R. Acad. Sc.*, t. 241, n° 21, p. 1485-1486.
Esquevin J. (1956). — Synthèse de phyllites zincifères. *Bull. Gr. Fr. des Argiles*, t. 8, n° 3.
Esquevin J. (1956). — Synthèse de berthiérine zincifère. *C.R. Acad. Sc.*, t. 242, p. 2967-2969.
Esquevin J. (1956). — Synthèse de la calamine et de la willemite à basse température. *C.R. Acad. Sc.*, t. 243, p. 1334-1336.
Esquevin J. (1960). — Les silicates de zinc. Etude de produits de synthèse. *Ann. Agr.*, vol. II, n° 5, série A, p. 497-556.
Ewell R. H. & Insley H. (1935). — Hydrothermal Synthesis of kaolinite, dickite, beidellite and nontronite. *J. Research Natl. Bur. Standards*, vol. 15, p. 173-186.
Faucherre J. (1948). — Sur la condensation des ions basiques dans l'hydrolyse des nitrates d'aluminium et d'uranyle. *C.R. Acad. Sc.*, t. 227, p. 1367.
Feitknecht W. & Oswald H. R. (1961). — Über die Hydroxidchloride Me(OH)Cl. *Helv. Chim. Acta*, vol. 44, p. 847-858.
Fricke R. & Wullhorst B. (1932). — Die Energiedifferenzen verschiedener Modifikationen der kristallierten Hydroxyde von Beryllium und Aluminium und die Bildungswärmen von kristallisiertem Zink und Berylliumhydroxyd. *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 205, p. 127.
Gardner L. U. (1938). — Reaction of the living body to different types of mineral dusts. *Am. Inst. Min. Metallurg. Eng. Tech. Publ.*, vol. 929, p. 1-15.

Gastuche M. C., Fripiat J. J. & De Kimpe C. (1961). — La genèse des minéraux argileux de la famille du kaolin. I. Aspect colloïdal. — Colloque du C.N.R.S. n° 105, Paris.
Gastuche M. C. & Herbillon A. (1962). — Synthèse et genèse de l'hydrargillite. *C.R. Acad. Sc.*, vol. 254, p. 1105-1107.
Geloso M. & Faucherre J. (1948). — Sur l'hydrolyse du nitrate de plomb. *C.R. Acad. Sc.*, vol. 227, p. 200.
Goto K. (1955). — States of silica in aqueous solution. II. Solubility of amorphous silica. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, vol. 76, p. 1364-1366.
Goto K. (1956). — Precipitation of silica in the presence of aluminium. *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 29, p. 741-742.
Govett C. J. S. (1961). — Critical factors in the colorimetric determination of silica. *Anal. Chim. Acta*, vol. 25, n° 1, p. 69.
Grim R. E. (1953). — Clay mineralogy. Mc Graw Hill Book compagny Inc., New-York, Toronto, London.
Grüner J. W. (1930). — *Econ. Geol.*, vol. 25, p. 697-719.
Grüner E. & Eloïd J. (1932). — Zur Kenntnis der Molekulargrössen gelöster Kieselsaüre. *Z. anorg. Chem.*, vol. 208, p. 317-20.
Guinier A. (1956). — Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod, Paris.
Guiter H. & Anouar M. (1946). — Hydrolyse du chlorure et du nitrate de zinc. *Bull. Soc. Chim.*, vol. 13, p. 405.
Habermann J. (1884). — Über einige basische Salze. *Monatsh.*, vol. 5, p. 432.
Hagenmuller P. & Rouxel J. (1960). — Deux nouveaux composés de l'aluminium : le thiochlorure et le thioamidure. *C.R. Acad. Sc.*, t. 250, p. 1859.
Hagenmuller R., Rouxel J. & David J. (1961). — L'oxyiodure d'aluminium AlOI et le thioiodure AlSI. *C.R. Acad. Sc.*, t. 253, p. 667.
Harvey H. W. (1949). — Chimie et biologie de l'eau de mer. Presses Universitaires de France.
Helferich B. & Hausen J. (1924). — Ein neues Verfahren zur Darstellung der Acetale von Aldehyden und Ketonen. *Ber.*, vol. 57, p. 795.
Hellström Nils (1949). — Preparation of high boiling silicic acid esters. *C.A.*, vol. 43, p. 2573; et *Svensk Kem. Tid.*, vol. 60, p. 223-237.
Hénin S. & Caillère S. (1947). — Sur une synthèse de l'antigorite à basse température. *C.R. Acad. Sc.*, t. 224, p. 1439-1440.
Hénin S. & Robichet O. (1953). — Sur les conditions de formation des minéraux argileux par voie expérimentale à basse température. *C.R. Acad. Sc.*, t. 236, p. 517-519.
Hénin S. & Robichet O. (1953). — Synthèse des minéraux argileux à basse température. *Gr. Fr. des Argiles*, t. 5.
Hénin S. (1954). — Nouveaux travaux concernant la synthèse des minéraux argileux. Actes et C.R. du V° Cong. Int. Sc. sol., vol. II, p. 505-508.
Hénin S. & Robichet O. (1955). — Résultats obtenus au cours de nouveaux essais de synthèse des minéraux argileux. *Bull. Gr. Fr. des Argiles*, t. 6, nouv. série, n° 1, p. 19-22.
Hénin S. & Robichet O. (1954). — Nouveaux résultats concernant la préparation des minéraux argileux au laboratoire, synthèse de l'antigorite. *C.R. Acad. Sc.*, t. 238, p. 2554-2556.
Hénin S. & Robichet O. (1954). — A study of the synthesis of clay minerals. *Clay Min. Bull.*, vol. 2, n° II, p. 110-115.
Hénin S. (1957). — Essais de synthèse des minéraux argileux à partir de gels de silice. *C.R. Acad. Sc.*, t. 224, p. 225-227.
Heukeshoven W. & Winkel A. (1933). — Vergleich der Hydrolyseerscheinungen und Aggregationvorgänge in den wässrigen Lösungen der Salze des Berylliums, Magnesiums und Aluminiums. *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 213, p. 1.
Hitchen C. S. (1935). — *Inst. of Mining and Met.*, vol. 44, p. 255-336.
Hitchen C. S. (1935). — *Bl. Inst. mining. Metallurg.*, vol. 364, p. 1-26.
Hurd (1938). — *Chem. Rev.*, vol. 22, p. 403-422.
Iler R. K. (1955). — The colloid chemistry of silica and silicates. Cornell University Press, Ithaca, New-York.
Ivanov-Emin B. N. & Rabovik Ya. I. (1944). — *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, vol. 14, p. 781.
Iwasaki I., Katsura T. & Tarutani T. (1951). — Socalled silica content of natural waters. *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 24, p. 227.
Iwasaki I., Katsura T. & Tarutani T. (1954). — Studies of silica in water. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, vol. 75, p. 857-9.

JANDER G. & WINKEL A. (1930). — Über amphotere Oxydhydrate, deren wässrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 193, p. 1.
JANDER G. & SCHEELE W. (1932). — Über Hydrolyseprodukte und Aggregationsvorgänge in den Salzlösungen dreiwertiger Metalle. *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 206, p. 241.
JANDER G. & JAHR K. F. (1936). — *Kolloid Beihefte*, vol. 43, p. 295.
JEPHCOTT C. M. & JOHNSTON J. H. (1950). — *Arch. ind. Hyg. and Occupational Med.*, vol. 1, p. 323.
KIRK R. E. & OTHMER D. F. (1955). — Encyclopedia of chemical technology, vol. 14, p. 933.
KNAGGS I. E. (1922). — Inorganic complex salts. Crystallographic and optical study. *J. Chem. Soc.*, vol. 121, p. 2069.
KRAUSKOPF K. B. (1956). — Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 10, p. 1-26.
KRAUSKOPF K. B. (1959). — Silica in sediments. A symposium with discussion. *Society of economic paleontologists and mineralogists, Special Publication* n° 7.
LACROIX S. (1949). — Etude de quelques complexes et composés peu solubles des ions Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}. *Ann. Chim.*, vol. 4, p. 5-83.
LASSIEUR A. (1926). — Notes sur l'analyse des silicates. *Bull. Soc. Chim.*, vol. 39, p. 1759.
LECOCQ DE BOISBAUDRAN (1876). — Réactions chimiques du gallium. *C.R. Acad. Sc.*, t. 83, p. 824.
LENHER V. & MERRIL H. B. (1917). — The solubility of silica. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, p. 2630.
LINDSAY F. K. & BRAITHWAITE D. G. (1940). — *U.S.P. 2194524.*
LUCAS C. C. & DOLAN M. E. (1939). — *Canad. med. Assoc. J.*, vol. 40, p. 126-134.
MACKENZIE R. C. (1957). — The differential thermal investigation of clays. — Mineralogical Society (clay mineral group), London.
MAGNAN C. (1961). — Traité de microscopie électronique. Hermann, Paris.
MARBOE E. C. & BENTUR S. (1961). — A new interpretation of the aging of aluminium hydroxyde gel. *Silicates Industriels*, vol. 26, n° 9, p. 389-398.
MATTSON S. (1931). — The laws of soil colloidal behaviour. *Soil Sc.*, t. 37, p. 57.
MATTSON S. (1932). — *Soil Sc.*, t. 34, p. 209.
MILLOT G. (1949). — Relations entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses. *Géologie appliquée et Prosp. Min.*, t. 11, n° 2-3-4.
MOORE W. J. (1961). — Chimie Physique. Dunod, Paris, p. 671.
MORACHEVSKII Yu. V. & PIRYUTKO M. M. (1956). — Solubility of silicic acid. *Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Otdel Khim Nauk*, vol. 1956, p. 894-901.
MYLIUS F. & GROSCHUFF E. (1906). — α und β Kieselsaüre in Lösung. *Ber.*, vol. 39, p. 116-120.
NOLL W. (1930). — Synthese von Montmorillonite. *Chem. der Erde*, vol. 10, p. 129-154.
NOLL W. (1932). — Hydrothermal Synthese des Muscovits. *Nachtr. Ges. Wiss, Göttingen*, vol. 20, p. 122-134.
NOLL W. (1935). — Mineralbildung im System $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Beilage*, Bd. A, vol. 70, p. 65-115.
NOLL W. (1936). — Über die Bildungsbedingungen von Kaolin, Montmorillonit, Sericit, Pyrophyllit und Analcim. *Mineralog. petrog. Mitt.*, vol. 48, p. 210-246.
NORTON F. H. (1939). — Formation hydrothermale des minéraux argileux au laboratoire. Partie I. *Am. Min.*, vol. 24, p. 1-17.
NORTON F. H. (1941). — Formation hydrothermale des minéraux argileux au laboratoire. Partie II. *Am. Min.*, vol. 26, n° 1, p. 1-17.
NUTTING P. G. (1932). — *J. Washington Acad.*, vol. 22, p. 261-267.
OKAMOTO G., OKURA T. & GOTO K. (1957). — Properties of silica in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 12, p. 123-132.
ONISHI H. & SANDELL E. B. (1955). — Photometric determination of gallium with rhodamine B. *Anal. Chim. Acta*, vol. 13, p. 159.
PEDRO G. (1958). — Etude par voie expérimentale du processus de formation d'éléments fins par altération des roches à l'aide d'eau pure. *Bull. Gr. Fr. des Argiles*, t. 10, p. 45-60.
PEDRO G. (1960). — Altération expérimentale des roches par l'eau sous atmosphère de CO_2. *C.R. Acad. Sc.*, t. 250, p. 2035-2037.
PEDRO G. (1960). — Genèse des minéraux argileux par évolution des matériaux amorphes provenant de l'altération de diverses roches. *C.R. Acad. Sc.*, t. 250, p. 1697-1699.
PEDRO G. (1961). — Genèse des minéraux argileux par lessivage des roches cristallines au laboratoire. Coll. Inter. du C.N.R.S. n° 105, Paris.
PETERS W.F. & TURNER W. D. (1940). — *Power Plant. Engg.*, vol. 44, n° 3, p. 54-56.
PETERS W.F. & TURNER W. D. (1940). — *Power Plant. Engg.*, vol. 44, n° 4, p. 47-49.

Pfaff F. (1873). — Allgemeine Geologie, Leipzig 311.
Riley J. P. (1958). — The rapid analysis of silicate rocks and minerals. *Anal. Chim. Acta.*, vol. 19, p. 413-428.
Rosenheim A. (1896). — Uber die Einwirkung anorganischer Metallsaüren auf organische Saüren. *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 11, p. 189.
Rouxel J. (1959). — Réseau cristallin de l'oxychlorure d'aluminium, *C.R. Acad. Sc.*, vol. 248, p. 810.
Roy R. & Osborn E. F. (1951). — Studies in the system Al_2O_3—SiO_2—H_2O. *Am. Inst. Min. and Metallurg. Eng.*, St-Louis.
Roy R. (1953). — The application of phase equilibrium data to certain aspects of clay mineralogy. Clays and clay minerals, 2th Nat. Conf., Columbia, Missouri.
Sabatier G. (1897). — Action de l'oxyde cuivreux sur les solutions d'azotate d'argent. *C.R. Acad. Sc.*, vol. 125, p. 363.
Schäfer H., Wittig F. & Wilborn W. (1950). — Neue Bildungsweisen, chemisches Verhalten und Bildungsenthalpie von AlOCl. *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 297, p. 48.
Sedletsky I. D. (1937). — Genesis of minerals from soil colloids of the montmorillonite group. *C.R. Ac. Sc. URSS*, 17, p. 375-377.
Siegert H. (1940). — Tonerdenatron, seine Herstellung und Verwendung. *Ang. Chem.*, vol. 53, p. 250-255.
Siever R. (1957). — The silica budget in the sedimentary cycle, *Ann. Min.*, vol. 42, p. 821-841.
Siffert B. & Wey R. (1961). — Sur la synthèse de la kaolinite à température ordinaire. *C.R. Ac. Sc.*, T. 253, pp. 142-144.
Siffert B. & Wey R. (1962). — Sur la synthèse d'une sépiolite à température ordinaire. *C.R. Ac. Sc.*, T. 254, pp. 1460-1462.
Smothers W.J. & Chiang Y. (1958). — Differential thermal analysis : theory and practice. Chemical Publishing Co, Inc., New-York.
Snell F. D. & Snell C. T. (1936). — Colorimetric Methods of analysis, vol. 1, 2nd Edition, D. Van Nostrand Co, Inc., New-York.
Solorouts & Mirova (1940). — *Khim. Referat. Zhur*, vol. 66.
Spychalsky R. (1938). — Zur Stabilität von Kieseloxydhyraten definierter Zusammensetzung, *Z. anorg. Chem.*, vol. 239, p. 317.
Strese H. & Hofmann U. (1941) — Synthese von Magnesiumsilikatgelen mit zweidimensional regelmässiger Struktur. *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 247, p. 65.
Strickland J.D.H. (1952). — The preparation and properties of silicomolybdic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, p. 872.
Struckmann C. (1855). — *Liebigs An. Chem.*, vol. 94, p. 341.
Tiger H. L. (1942). — *Trans. Am. Soc. mechan. Eng.*, vol. 64, n° 1, p. 49163.
Thompson T.G. & Houston H.G. (1933). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 5, p. 417.
Treadwell W.D. & Zurcher H. (1932). — Uber die Analyse von Lösungen aus basischem Aluminiumchlorid. *Helv. Chim. Acta*, vol. 15, p. 980.
Treadwell W.D. (1935). — Polymerisation phenomena of silicic acid. *Trans. Faraday Soc.*, vol. 31, p. 297-302.
Walter-Levy L. & Breuil H. (1957). — Contribution à l'étude des chlorures basiques d'aluminium. *C.R. Acad. Sc.*, t. 244, p. 2510.
Wattenberg H. & Timermann E. (1937). — Die Löslichkeit von Magnesium karbonat und Strontiumkarbonat in Seewasser. *Keil. Meeresforschg.*, Bd. 2, p. 81-94.
Wattenberg H. (1938). — Zur Chemie des Meerwassers — Uber die in Spuren vorkommende Elemente, *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 236, p. 339-343.
Weitz E., Frank H. & Schuchard M. (1950). — Uber die Kieselsaüre und die Silikate, *Chem. Ztg.*, vol. 74, p. 256-57.
Wesly W. (1943). — Neuzeitliche Speisewasseraufbereitung unter Verwendung von Wofatiten. *Chem. Zeitg.*, vol. 67, p. 338-343.
Wey R. & Siffert B. (1961). — Réactions de la silice monomoléculaire avec les ions Al^{3+} et Mg^{2+}. Communication présentée au Colloque n° 105 du C.N.R.S. Genèse et synthèse des minéraux argileux.
White D.E., Brannock W.W. & Murata K. J. (1954). — Silica in hot spring waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 10, p. 27-59.
Willard H. H. & Cake W. E. (1920). — Perchloric Acid as a dehydrating agent in the determination of silica. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 42, p. 2208.

Willard H. & Fogg H. C. (1937). — The precipitation of basic gallium sulfate by means of urea. The separation and determination of gallium. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, p. 2422.
Willstätter R., Kraut H. & Lobinger K. (1925). — Zur Kenntnis der Kieselsaüre, *Ber.*, vol. 58, p. 12462-6.
Willstätter R., Kraut H. & Lobinger K. (1928). — Uber die einfachsten Kieselsaüren, mit Bemerkungen über Aluminiumhydroxyde. *Ber.*, vol. 61, p. 2280-93.
Willstätter R., Kraut H. & Lobinger K. (1929). — Zur Kenntnis der Monokieselsaüre und Dikieselsaüre. *Ber.*, vol. 62, p. 2027.

TABLE DES FIGURES

INTRODUCTION

Pages

Fig. 1 : Représentation d'un octaèdre $Al(OH)_6$ et d'un tétraèdre SiO_4 2
Fig. 2 : Couche plane octaédrique — projection plane 2
Fig. 3 : Couche plane tétraédrique — projection plane 2
Fig. 4 : Feuillet élémentaire tétraèdre-octaèdre 2
Fig. 5 : Feuillet élémentaire tétraèdre-octaèdre-tétraèdre 3
Fig. 6 : Projection d'une unité de cellule de sépiolite sur le plan (001) 4

CHAPITRE I

Fig. I_1 : Variation de la densité optique en fonction du temps 14
Fig. I_2 : Détermination graphique de la constante de vitesse de réaction K_1 15
Fig. I_3 : Courbe d'étalonnage : Analyse colorimétrique de $Si(OH)_4$ monomère 17
Fig. I_4 : Courbes de dissolution de la silice amorphe en fonction du temps 19
Fig. I_5 : Courbes de dissolution des variétés de silice en fonction du temps 21
Fig. I_6 : Influence du broyage sur la solubilité du quartz 21
Fig. I_7 : Solubilité de la silice des argiles 22
Fig. I_8 : Solubilité de la silice en fonction du pH 23

CHAPITRE II

Fig. II_1 : Adsorption SiO_2 par les corps solides 27
Fig. II_2 : Variation de la teneur en SiO_2 en présence d'ions Mg^{2+} et Al^{3+} en fonction du pH 28
Fig. II_3 : Courbes d'analyse thermique différentielle 30
Fig. II_4 : Influence de la quantité de fluorure de sodium sur la cristallisation du gel silice-alumine en kaolinite ..... face 30
Fig. II_5 : Teneur en SiO_2 monomère et en Mg^{2+} d'une solution de $MgCl_2$ saturée en silice en fonction du pH; $\frac{SiO_2}{MgO}$ molaire = 1,432 33
Fig. II_6 : Teneur en SiO_2 monomère et en Mg^{2+} d'une solution de $MgCl_2$ saturée en silice en fonction du pH $\frac{SiO_2}{MgO}$ molaire = 1,432 34
Fig. II_7 : Courbes d'analyse thermique différentielle 37
Fig. II_8 : Comparaison des spectres d'absorption infra-rouge des sépiolites naturelle et synthétique 38
Fig. II_9 : Micrographie électronique des fibres de sépiolite synthétique ..... face 38
Fig. II_{10} : Microdiffraction électronique des fibres de sépiolite synthétique ..... face 38
Fig. II_{11} : Courbes d'analyse différentielle — Influence de la valeur du pH 40

Fig. II_{12} : Variation du rapport molaire $\frac{SiO_2}{MgO}$ dans le précipité en fonction du pH 41

Fig. II_{13} : Teneur en SiO_2 monomère et Al^{3+} d'une solution de $Al_2(SO_4)_3$ saturée en silice en fonction du pH 42

Fig. II_{14} : Teneur en SiO_2 monomère et en Al^{3+} d'une solution de $NaAlO_2$ saturée en silice en fonction du pH 43

Fig. II_{15} : Courbes de neutralisation par NaOH 0,1 N 45

Fig. II_{16} : Teneur en SiO_2 monomère et en Al^{3+} d'une solution de $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ saturée en silice en fonction du pH 46

Fig. II_{17} : Déplacement du pH de précipitation de la silice d'une solution de $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ saturée en silice en présence d'ions Ca^{++} 47

Fig. II_{18} : Courbes d'analyse thermique différentielle (1re série) 49

Fig. II_{19} : Courbes d'analyse thermique différentielle (2e série) 52

Fig. II_{20} : Micrographie et microdiffraction électronique de la kaolinite synthétique sous 75 KV .....face 52

Fig. II_{21} : Micrographies électroniques des cristaux de kaolinite synthétique sous 50 KV .....face 52

Fig. II_{22} : Influence minéralisatrice de $H_2C_2O_4$ — Courbes d'analyse thermique différentielle 54

Fig. II_{23} : Variation du rapport molaire $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ dans le précipité en fonction du pH pour différents rapports $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ en solution 55

Fig. II_{24} : Variation du rapport molaire $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ dans le précipité en fonction du rapport $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ en solution 55

Fig. II_{25} : Teneur en SiO_2 monomère et Ga^{3+} d'une solution de $GaCl_3$ saturée en silice en fonction du pH 56

CHAPITRE III

Fig. III_1 : Courbe de neutralisation d'une solution d'oxychlorure 0,1 M 64

Fig. III_2 : Formation des feuillets tétraèdre-octaèdre et tétraèdre-octaèdre-tétraèdre alumineux 67

Fig. III_3 : Formation de feuillets tétraèdre-octaèdre-tétraèdre magnésiens 68

Fig. III_4 : Formation de feuillets tétraèdre-octaèdre magnésiens 69

Fig. III_5 : Formation d'une unité de structure du réseau de la sépiolite 69

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

« Nouvelle méthode physique d'étude des argiles : la spectroscopie infra-rouge. »

Strasbourg, le 12 octobre 1962.

Le Président de Thèse :

G. MILLOT.

Vu :

Strasbourg, le 12 octobre 1962.

Le Doyen :

J. H. VIVIEN.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 13 octobre 1962.

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg,
Président du Conseil de l'Université :

J. F. ANGELLOZ.

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN – GAP
Dépôt légal : 17 – 1963